CURS V

11. ANALIZA STRUCTURALA ORGANICA PRIN METODE SPECTRALE (II) *1*

11.2. SPECTROSCOPIA IN INFRAROSU (I.R.) *1*
11.2.1. Marimi de definitie *1*
11.2.2. Principiile spectroscopiei in I.R. *2*
11.2.3. Forma spectrelor I.R. *5*
11.2.4. Legea lui Hooke – lege fundamentala in spectroscopia in I.R. *6*
11.2.5. Vibratii active in spectrele I.R. *8*
11.2.6. Aplicatii ale spectroscopiei I.R. in Chimia Organica *9*

11.3. SPECTROSCOPIA IN ULTRAVIOLET SI VIZIBIL (U.V.-VIS.) *17*
11.3.1. Principiul spectroscopiei in U.V.-VIS. *17*
11.3.2. Caracteristici esentiale. Marimi de definitie *17*
11.3.3. Tipuri fundamentale de tranzitii electronice *19*
11.3.4. Aplicatii ale spectroscopiei U.V. in Chimia Organica *21*
11.3.5. Aplicatii ale spectroscopiei VIS. in Chimia Organica. Notiuni despre compusii organici colorati *27*

Modificarile ulterioare asupra continutului, operate de catre autor, nu fac obiectul vreunei notificari prealabile.

11. ANALIZA STRUCTURALA ORGANICA PRIN METODE SPECTRALE (II)

11.2. SPECTROSCOPIA IN INFRAROSU (I.R.)

11.2.1. Marimi de definitie

Domeniul de frecventa al **radiatilor electromagnetice I.R.** este cuprins **intre** $3 \times 10^{12} - 3 \times 10^{13}$ **Hz** din care, de **interes pentru compusii organici**, este **domeniul** $0.2 \times 10^{13} - 1.2 \times 10^{13}$ **Hz**.

Operarea cu cifre atat de mari fiind greoaie, s-a introdus notiunea de ***numar de unda***: $\tilde{\nu}$

$$\nu \times \lambda = c \Rightarrow \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}(cm^{-1}) \qquad \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}(cm^{-1})$$

Numarul de unda arata **„numarul de unde”** cuprins intr-**un centimetru**.
Pentru **delimitarea** in termeni de **„numar de unda”** a **domeniului de frecvente I.R.** avem:

$$\nu = 1.2 \times 10^{13}\ Hz \text{ adica } \lambda = \frac{c\ (cm \times sec^{-1})}{\nu\ (sec^{-1})} = 2.5 \times 10^{-4}\ cm$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{2.5 \times 10^{-4}\ cm} = 4000\ cm^{-1}$$

$$\nu = 0.2 \times 10^{13}\ Hz \text{ adica } \lambda = \frac{c\ (cm \times sec^{-1})}{\nu\ (sec^{-1})} = 15 \times 10^{-4}\ cm$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{15 \times 10^{-4}\ cm} = 666\ cm^{-1}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu\ (sec^{-1})}{c\ (cm \times sec^{-1})}$$

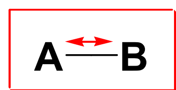
In consecinta, domeniul **energiilor** implicate in fenomenele **I.R.** (**enorme** in raport cu cele din **fenomenele R.M.N.**) variaza intre:

$4000\ cm^{-1} \rightarrow 11.5$ Kcal/mol (max.)
$666\ cm^{-1} \rightarrow 1.9$ Kcal/mol (min.)

OBSERVA !
Numarul de unda **(cm^{-1})** este ***direct proportional*** cu frecventa ν **(Hz = sec^{-1})** si, implicit, cu **$\Delta E = h\nu$**

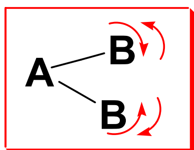
11.2.2. Principiile spectroscopiei in I.R. Terminologie.

Energiile radiatiilor in fenomenele **I.R.** (**11.5 – 1.9 Kcal/mol**) sunt **suficient de mari** pentru a provoca, la nivel molecular, **modificari energetice** in ceea ce priveste:



vibratii de valenta (***lungire - scurtare*** a lungimii de legatura) adica **modificari** ale **ENERGIEI VIBRATORII MOLECULARE**

simbolul frecventei acestei miscari: ν



vibratii de deformare (***indoire*** a covalentei, **deformare angulara, Curs 2**) adica **modificari** ale **ENERGIEI VIBRATORII MOLECULARE**

simbolul frecventei acestei miscari: δ

Exemplul unei molecule diatomice **A-B** de mai sus poate fi extrapolat pentru **orice molecula** si tip de **covalenta**.

Regula de cunatificare a niveleleor energetice moleculare prevede ca: *atunci cand **frecventa radiatiei** din **domeniul I.R. corespunde** cu **frecventa** <u>**p r o p r i e**</u> **a vibratiei legaturii** (**de valenta** ν sau **de deformare** δ), **cuanta este absorbita** si molecula este **„promovata” (excitata)** pe un nivel superior de **energie vibratorie**. Drept care, **frecventa vibratiilor moleculare*** (ν si δ) ***cresc**, odata cu **amplitudinea** lor, ca si **starea energetica de ansamblu** a moleculei.*

DE RETINUT:

i) Energiile necesare pentru modificarea frecventei **vibratiilor de valenta** ν sunt **mult mai mari** (Curs 2) decat cele necesare modificarii frecventei **vibratiilor de deformare** δ (adesea neglijabile in raport cu primele) adica:

$$\Delta E = h\nu = h(\nu_{sup} - \nu_{inf}) \;>>>\; \Delta E = h\nu = h(\delta_{sup} - \delta_{inf})$$

ii) NU CONFUNDA δ (cm^{-1}), frecventa vibratiei de deformare, a unei legaturi covalente (**terminologie I.R.**) cu **deplasarea chimica δ (p.p.m.) din fenomenele R.M.N.**

Cuantificarea nivelelor energetice vibrationale dintr-o molecula diatomica **A-B** este descrisa de relatia:

$$E_v = h\nu\left(v + \frac{1}{2}\right)$$

h: constanta lui Planck

ν: frecventa vibratiei legaturii covalente (frecventa cu care vibreaza atomii legati prin acea covalenta, unul in raport cu celalalt, **A** *vs.* **B**, **apropiere** *vs.* **departare**)

v: **numar cuantic de vibratie** care, **in sensul cresterii** lui E_V ia valorile **0, 1, 2, 3, 4...n**

E_V: **energia vibrationala** a moleculei corespunzatoare **nivelului energetic v**

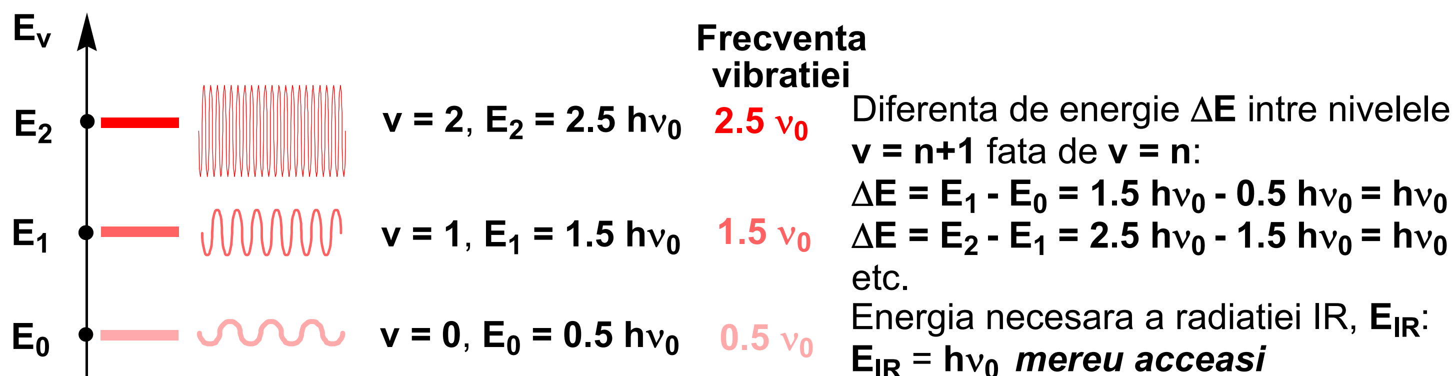
Daca **v = 0**, avem:

$$E_v^o = \frac{1}{2}h\nu^0$$

Unde E_V^o se numeste **Energia de vibratie a moleculei la punctul de zero** cand:

- molecula se afla pe **nivelul fundamental de vibratie** (nivel vibratoriu).
- **nivelul fundamental de vibratie** corespunde **temperaturii ambiante**.
- **atomii vibreaza** chiar la **temperatura ambianta** dar **agitatia termica este insuficienta** pentru a putea provoca **tranzitia energetica** pe un nivel vibrational superior (**v > 0**).
- la **temperatura ambianta**, orice **molecula** se afla pe **nivelul fundamental de vibratie** (**v = 0**) si, din punct de vedere vibrational, poseda **Energia de vibratie a punctului zero**, E^o_v.

Prin **absorbtia de radiatie electromagnetica** din **domeniul I.R.** are loc, **cu cea mai mare probabilitate**, **promovarea moleculei de pe nivelul energetic** definit prin **v = 0 pe nivelul v = 1;** aceasta promovare se numeste **„vibratie fundamentala”** a moleculei. Alte tranzitii, de ex. **v = 0 → v = 2** au ***probabilitatea*** de a se produce ***mult redusa***.

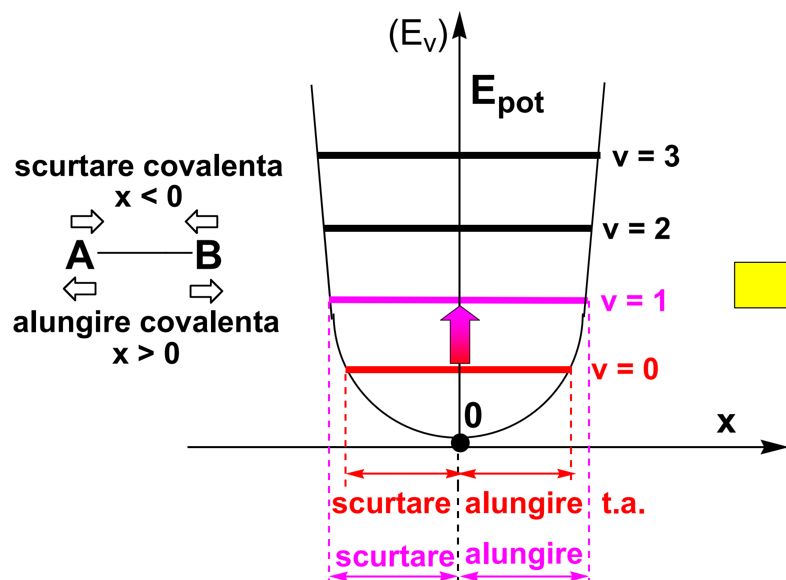


Potrivit **acestui model vibrational IDEALIZAT**, molecula diatomica **A-B** este asimilata cu un **OSCILATOR ARMONIC IDEAL** pentru care este valabila relatia din **mecanica clasica**:

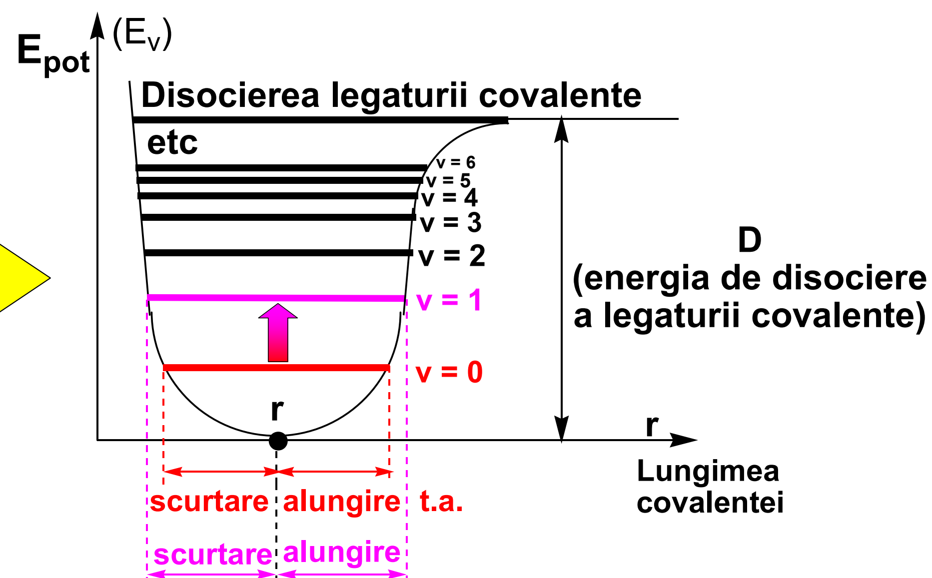
$$F = f \times x$$

F: **forta** care produce **elongatia** oscilatorului armonic ideal (dyn, 1 dyn = 10^{-5} N)
f: **constanta de forta** (dyn/cm)
x: **elongatia** (devierea de la pozitia de repaos, cm)

Pentru acest **caz ideal**, din punct de vedere energetic, **variatia energiei potentiale E_{pot}** a **oscilatorului armonic ideal** format din cei doi atomi **A** si **B legati** printr-o **covalenta,** adica functia **E_{pot} = f(x)** este o **PARABOLA PERFECTA:**



REAL



OSCILATOR *ARMONIC* IDEAL **OSCILATOR ANARMONIC REAL**

Observatii:

i) in cazul **oscilatorului armonic ideal**, **nivelele energetice** sunt **echidistante.**

ii) intr-un **caz real, molecula diatomica A-B** se comporta **diferit,** si anume, ca un **OSCILATOR ANARMONIC** in care **nivelele energetice vibratorii NU MAI SUNT ECHIDISTANTE**.

In **cazul real** al **moleculei diatomice A-B, ecuatia de cunatificare se defineste diferit**, pentru a include **si posibilitatea disocierii moleculei** in atomii componenti **A** si **B** atunci cand **energia potentiala** a sistemului format din cei doi atomi E_{pot} egaleaza **energia de disociere D** (vezi Curs 2).

$$E_v = h\nu\left(v + \frac{1}{2}\right) - \frac{h^2\nu^2}{4D}\left(v + \frac{1}{2}\right)^2$$

Chiar **si in cazul real,** raman valabile observatiile anterioare:

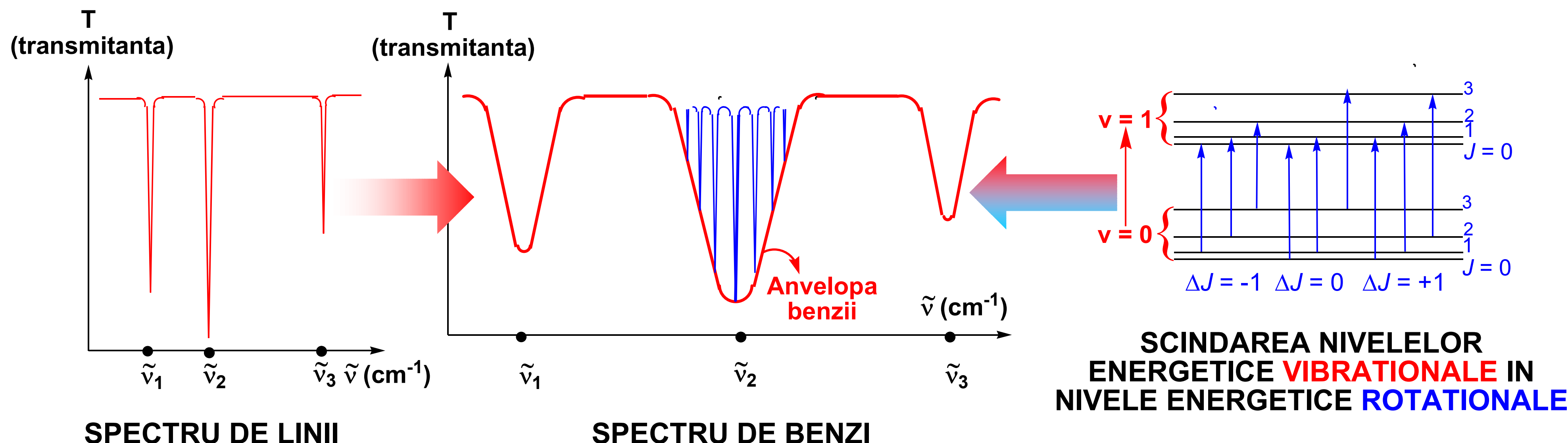
i) in **starea fundamnetala** a moleculei (**temperatura ambianta**), sunt populate nivelele energetice avand **v = 0**.

ii) tranzitia energetica cea mai probabila ramane cea in care v = 0 → v = 1.

iii) tranzitiile energetice superioare **v = 0 → v = 2** au o **probabilitate mult mai mica**, **semnalele aferente apar in spectrele I.R.** ***fiind o sursa majora de d i f i c u l t a t e in interpretarea acestora***.

11.2.3. Forma spectrelor I.R.

In **practica inregistrarii** spectrelor **I.R.**, **se modifica fin frecventa radiatiei electromagnetice din domeniul I.R.** si, potrivit **legii Lambert & Beer** (Curs 4) se inregistreaza, in locul **Absorbantei** (I_0-I_T sau $\log I_0/I_T$, ***spectrul de maxime***), **Transmitanta** (I_T, ***spectrul de minime***): ***transmitanta*** va fi ***minima*** in cazul ***maximului*** de ***absorbtie***.



Caracteristici ale formei spectrelor I.R.:

Spectrele I.R. ***nu sunt niciodata spectre de linii*** (semnale inguste si ascutite, **vezi spectrele ^{1}H R.M.N.** si **^{13}C R.M.N.**) ci ***spectre de benzi*** **(semnale l a r g i)** deoarece:

i) excitarea vibrationala provoaca, ***simultan***, si excitarea rotationala a **moleculei**, de-asemenea cuantificata din punct de vedere energetic.

ii) excitarea rotationala necesita **energii mult mai mici** in comparatie cu excitarea vibrationala.

iii) in realitate, fiecare nivel energetic vibrational consta din patru nivele energetice rotationale **cuantificate** (**numarul cuantic de rotatie** aferent acestor nivele este J = 0, 1, 2, 3).

iv) tranzitiile energetice intre nivelele rotationale (ΔJ), sub forma de **linii** (**„structura fina"** a spectrului) **compun semnalele vibrationale ale spectrului, aparatul inregistrand „anvelopa" tuturor acestor tranzitii si nu pe fiecare dintre ele**.

CONCLUZIE:

Spectrele I.R. se denumesc ca si spectre vibrational - rotationale (spectre de vibratie - rotatie).

11.2.4. Legea lui Hooke – *lege fundamentala in spectroscopia in I.R.*

Reda **relatia** dintre **frecventa radiatiei electromagnetice din domeniul I.R., absorbite de catre o molecula diatomica A-B, corespunzatoare frecventei vibratiei celor doi atomi** (in modelul oscilatorului armonic) si **caracteristicile legaturii covalente** dintre cei doi atomi **A** si **B**.

$$E_v^o = \frac{1}{2}h\nu^o = \frac{h}{4\pi}\sqrt{\frac{k}{M}} \Longrightarrow \nu^o = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{M}} \Longrightarrow \boxed{\tilde{\nu}^o = \frac{1}{2c\pi}\sqrt{\frac{k}{M}}}$$

E_v^o: energia de vibratie a moleculei **A-B** la punctului de zero (temperatura ambianta)

h: constanta lui Planck

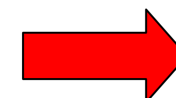
ν^o: frecventa vibratiei legaturii la punctul de zero (Hz = sec^{-1})

$\tilde{\nu}^o$: numarul de unda (cm^{-1})

c: viteza radiatiei electromagnetice (luminii) (cm/sec)

k : constanta de forta a legaturii covalente dintre atomii **A** si **B** (dyn/cm)

M: "masa redusa" a celor doi atomi **A** si **B** (g)

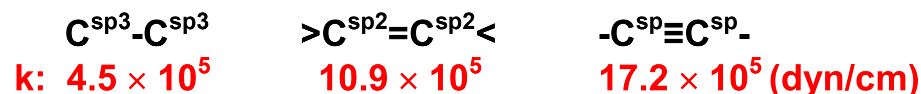




Avem:

i) **k, constanta de forta** a legaturii covalente **creste** odata cu **cresterea tariei legaturii** (energia de legatura, Curs 2), de exemplu:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2c\pi}\sqrt{\frac{k}{M}}$$



	C^{sp3}-C^{sp3}	>C^{sp2}=C^{sp2}<	-C^{sp}≡C^{sp}-
k:	4.5×10^5	10.9×10^5	17.2×10^5 (dyn/cm)

ii) **M_{AB}, „masa redusa"** a celor doi atomi **A** si **B** parteneri de legatura, se calculeaza cu relatia:

$$M_{AB} = \frac{M_A \times M_B}{M_A + M_B}$$

EXEMPLU:

Fie de calculat frecventa vibratiei de valenta $\bar{\nu}$ pentru legatura **C^{sp3}-H**

Se cunosc: $M_C = 19.8 \times 10^{-24}$ g, $M_H = 1.64 \times 10^{-24}$ g (**ATENTIE !!! NU E MASA ATOMICA !!!**), $k = 5.0 \times 10^5$ dyn/cm

Se obtine:

$$\tilde{\nu} = 3040 \text{ cm}^{-1}$$

Adica, **prin calcul**, se deduce faptul ca **frecventa de absorbtie** (numarul de unda $\bar{\nu}$) de pe **nivelul vibrational fundamental** (**v = 0**) pe **nivelul vibrational superior (v = 1)** se produce prin **absorbtia unei cuante de energie** avand frecventa asociata numarului de unda $\bar{\nu}$ **= 3040 cm^{-1}**.

Practic, inregistrand **spectrul I.R.**, se gaseste valoarea acestei vibratii cuprinsa intre **2850 – 2960 cm^{-1}**

OBSERVA:

i) **constanta de forta k** si **masa redusa, M** variaza ***i n v e r s   p r o p o r t i o n a l***.

ii) in perioada a II-a a sistemului periodic, dependenta **$\tilde{\nu}$ = f(k)** este **mai importanta ca $\tilde{\nu}$ = f(M) !!**

EXEMPLU:

$$\tilde{\nu}_{F-H} = 4138 \text{ cm}^{-1} \quad \textbf{IAR} \quad \tilde{\nu}_{C-H} = 3040 \text{ cm}^{-1} \qquad \textbf{desi} \quad \frac{19 \times 1}{19 + 1} > \frac{12 \times 1}{12 + 1}$$

11.2.5. Vibratii active in spectrele I.R.

Cazurile reale sunt reprezentate de catre **moleculele poliatomice**.
Exista ***doua tipuri de vibratii***, caracteristice ***moleculelor poliatomice***.

11.2.5.-A Vibratii normale

Este vorba despre **vibratii** care au loc cu **participarea tuturor atomilor** din molecula poliatomica.

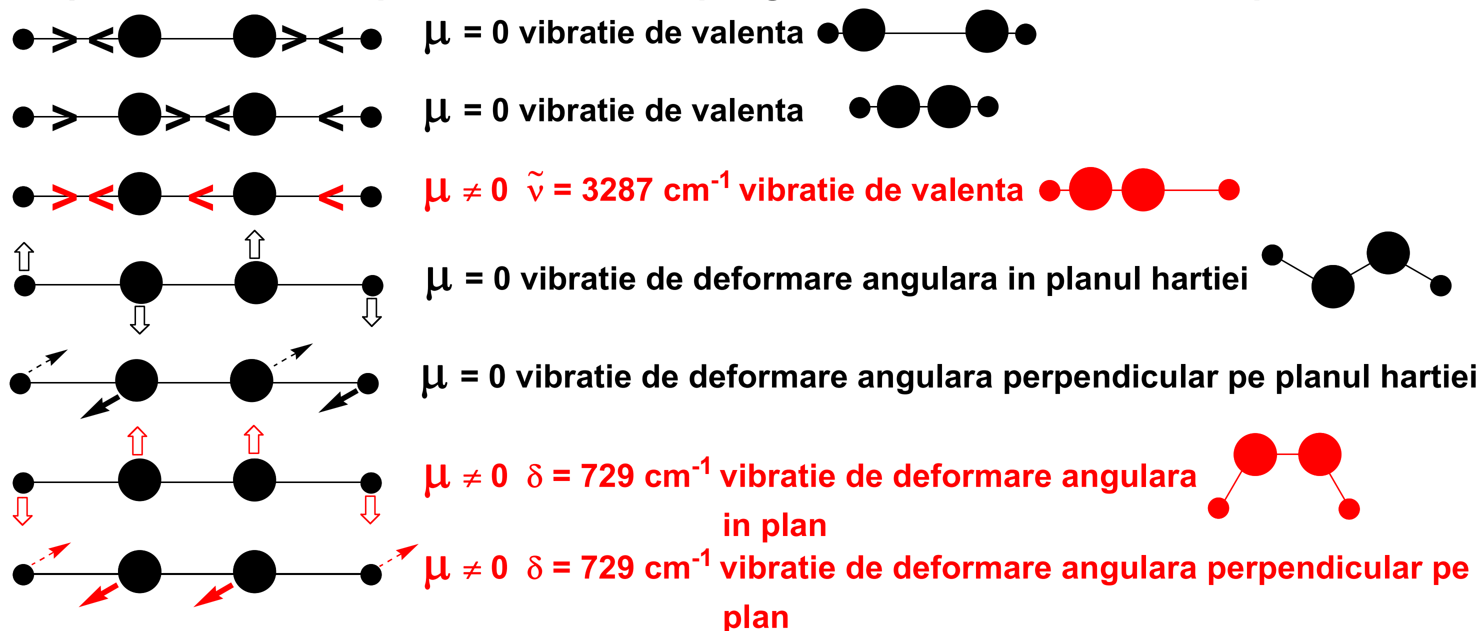
Pentru o **molecula poliatomica** formata din **"n" atomi** se produc, in mod ideal:

3n – 5 vibratii pentru **MOLECULELE L I N I A R E**
3n – 6 vibratii pentru **MOLECULELE N E L I N I A R E**

DEFINITIE: pentru ca o **vibratie normala** sa **dea o banda in I.R.**, este necesar ca in **timpul acestei vibratii** sa apara **un moment dipol global temporar al moleculei μ** (Curs 2).

CONSECINTA: moleculele cu un grad foarte inalt de simetrie vor da **un numar redus de benzi in I.R.**

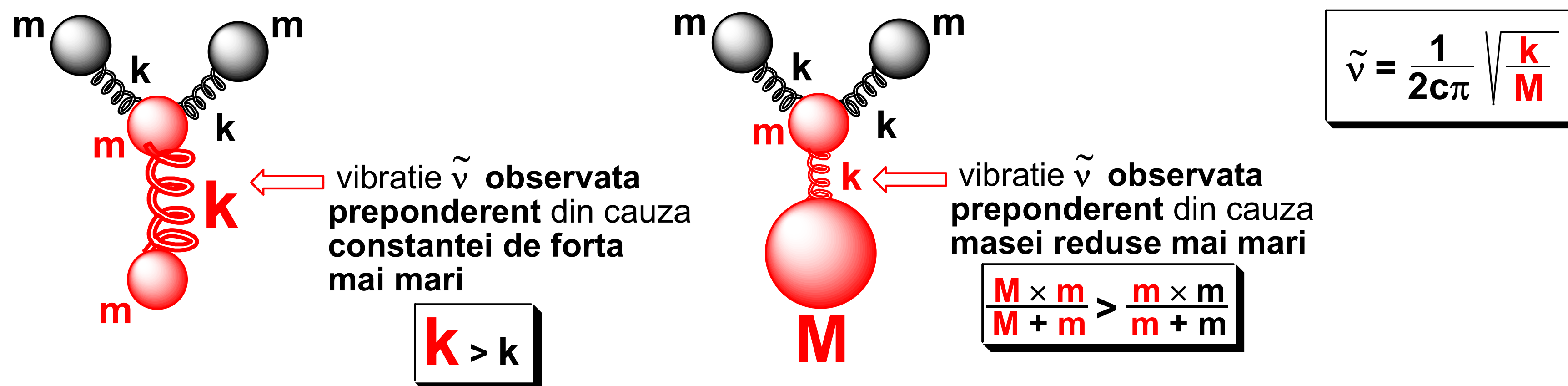
EXEMPLU:
Acetilena, **H-C≡C-H** este o **molecula liniara** in care **n = 4** adica sunt de asteptat **3 × 4 – 5 = 7 vibratii normale**: ***vor aparea toate in spectrul I.R. ?*** **In repaos, momentul dipol global al acetilenei este nul, μ = 0.**



11.2.5.-B Vibratii de grup

Sunt **vibratii caracteristice** unei **grupari functionale** avand un **domeniu de absorbtie caracteristic**, in general **usor de evidentiat in spectrele I.R.** deoarece:

a) Au **constante de forta k** ale legaturii (legaturilor) **mult mai mari decat** restul legaturilor din molecula.
b) Au **atomii** din legatura (legaturile) respectiva **mult mai grei** decat restul atomilor din molecula.



Vibratie de grup in molecula cu 4 atomi

DE RETINUT:

i) In **ambele cazuri de mai sus**, **energia radianta absorbita** se va **localiza, preponderent,** in **zonele indicate**.
ii) Vibratiile de mai sus pot fi privite si ca **vibratii normale** (cu **implicarea tuturor atomilor din molecula**) dar **detectabile** prin referire la **zone (legaturi) diferentiate** fata de restul moleculei.
iii) Frecventa de absorbtie in **I.R.** a **unei grupe functionale** este **relativ putin dependenta** de **ansamblul molecular.**
iv) Orice grupa functionala va prezenta **o zona spectrala diferita** de cea a legaturilor **C-C** si **C-H**.

11.2.6. Aplicatii ale spectroscopiei I.R. in Chimia Organica

TERMINOLOGIE: se numeste „SPECTROSCOPIE EMPIRICA IN I.R." identificarea unui compus organic comparand spectrul sau I.R. cu cel al unuia cunoscut sau de acelasi tip. Nu exista doi compusi organici d i f e r i t i cu spectre I.R. i d e n t i c e .

11.2.6.-A. ALCANI

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2c\pi}\sqrt{\frac{k}{M}}$$

Benzile de absorbtie in **I.R.**, caracteristice alcanilor, se refera la **vibratia de valenta** si **deformarea angulara** legaturilor din grupurile **–CH_2-** si **–CH_3**: ele se situeaza in zona de **mare relevanta** $\bar{\nu}$ = **2850 – 3350 cm^{-1}; $\bar{\nu}$ (C^{sp3}-C^{sp3}) = 990 – 1000 cm^{-1} este putin relevanta.**
Benzile I.R. de **deformare angulara**, de intensitate slaba, sunt localizate in zona **δ = 1300 – 1500 cm^{-1}**.

11.2.6.-B. ALCHENE, ALCHINE

Benzile **I.R.** caracteristice sunt cele de **vibratie de valenta:**

$\bar{\nu}$ (**C=C**) = **1620 – 1680 cm^{-1}** si $\bar{\nu}$ (**C≡C**) = **1974 cm^{-1}** (**tripla legatura are k mai mare** ca **dubla legatura !**)

Este posibila, in anumite cazuri, **discriminarea diastereoizomerilor *cis vs. trans*** (Curs 3, Curs 4) pe baza **vibratiilor de deformare angulara** δ:

δ(**C=C**, ***cis***) = **675 – 703 cm^{-1}** si δ(**C=C**, ***trans***) = **960 – 970 cm^{-1}**

11.2.6.-C. COMPUSI HALOGENATI

Se identifica in **I.R.** **vibratiile de valenta** $\bar{\nu}$ ale legaturii **C-X** (**X**: **atom de halogen**), usor de diferentiat **fata de legaturile C-H** (legaturile **C-X** au **mase reduse M** **mult mai mari**, **H** fiind **inlocuit** cu **X**).

$\bar{\nu}$ (**C-F**) = **1000 – 1400 cm^{-1}** $\bar{\nu}$ (**C-Cl**) = **600 – 800 cm^{-1}** $\bar{\nu}$ (**C-Br**) = **500 – 600 cm^{-1}** $\bar{\nu}$ (**C-I**) = **500 cm^{-1}**

11.2.6.-D. COMPUSI HIDROXILICI

De **maxima relevanta** este **banda I.R.** datorata **vibratiei de valenta** a **grupei functionale hidroxilice**, $\bar{\nu}$ **(OH)**

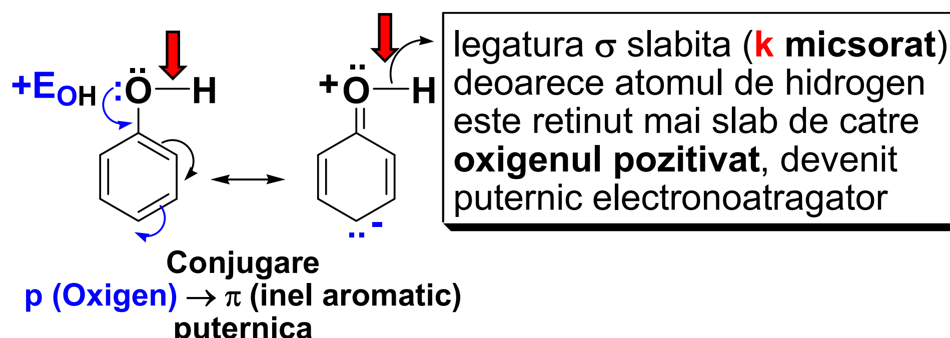
Pozitia in **spectrul I.R.** a acestei benzi **depinde fundamental** de posibilitatea formarii **legaturilor de hidrogen**:

a) intramoleculare
b) intermoleculare

In cazul moleculelor **alcoolilor** (**R-OH**) si **fenolilor** (**Ar-OH**) **neasociate** prin **legaturi de hidrogen** avem:

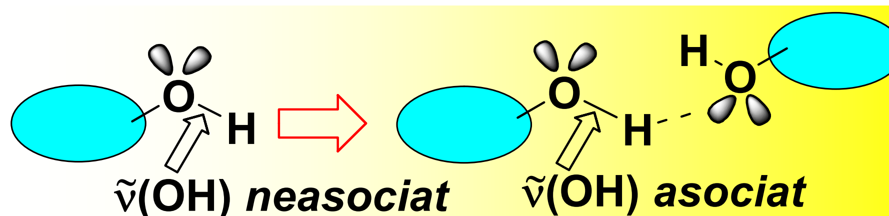
$\bar{\nu}$ (**O-H**, **alcooli**) = **3600 – 3650 cm^{-1}** (**in solventi nepolari**, **dilutii foarte mari**)
$\bar{\nu}$ (**O-H**, **fenoli**) = **3594 – 3615 cm^{-1}** (**idem**)

In cazul **fenolilor**, **vibratia de valenta** $\bar{\nu}$(OH) are valori **mai mici decat in alcooli** deoarece, urmare a **conjugarii** din **fenoli, constanta de forta k** aferenta **legaturii hidroxilice din structura acestora** e **mai mica decat in alcooli !**



$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2c\pi}\sqrt{\frac{k}{M}}$$

In cazul **compusilor hidroxilici asociati** prin **legaturi de hidrogen**, cu un **solvent** sau **intre molecule**, absorbtiile datorate **vibratiilor de valenta** $\bar{\nu}$**(OH) au valori mai mici** deoarece **asocierea provoaca micsorarea constantei de forta k a legaturii O-H** (**slabeste taria ei**), protonul fiind solicitat **si de catre solvent** sau de catre **molecula vecina**.



$\bar{\nu}$ (**O-H**, **alcooli asociati**) = **3200 – 3400 cm^{-1}** (**solutii concentrate in solventi nepolari** sau **substanta pura**)
$\bar{\nu}$ (**O-H**, **fenoli asociati**) = **3300 – 3500 cm^{-1}** (idem)

11.2.6.-E. COMPUSI CARBONILICI SI INRUDITI CU ACESTIA

Este **tipica** si **foarte relevanta** banda **I.R.** datorata **vibratiei de valenta**:

$$\bar{\nu}(C{=}O) = 1650 - 2000\ cm^{-1}$$

Are o **valoare analitica exceptionala** deoarece, **in zona spectrala** in care se produce **absorbtia I.R.** a **grupei >C=O**, aceasta **nu se suprapune**, de obicei, peste **alte benzi** (ale **altor grupe functionale**), **confuziile** de atribuire fiind **evitate**.

Date generale, orientative:

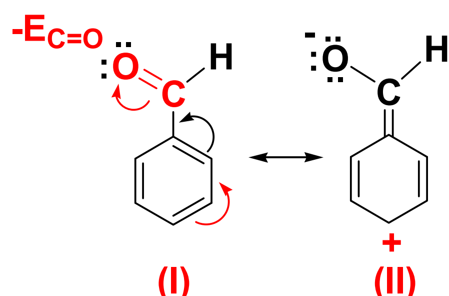
a) aldehidele alifatice (**R-CH=O**, **R** saturat, de forma C_nC_{2n+1}) prezinta banda caracteristica in domeniul:

$$\bar{\nu}(C=O) = 1720 - 1725\ cm^{-1}$$

b) aldehidele aromatice (**Ar-CH=O**, **Ar** nucleu aromatic) prezinta banda caracteristica in domeniul:

$$\bar{\nu}(C=O) = 1695 - 1715\ cm^{-1}$$

Scaderea frecventei absorbtiei vibratiei de valenta in cazul **aldehidelor aromatice** se explica prin faptul ca, urmare a **conjugarii** $\pi \rightarrow \pi$ intre **inelul aromatic** si **gruparea functionala C=O**, **caracterul de dubla legatura al acesteia din urma scade**, ceea ce se reflecta in **scaderea constantei de forta** aferente $k_{C=O}$ si implicit a valorii frecventei $\bar{\nu}$**:**

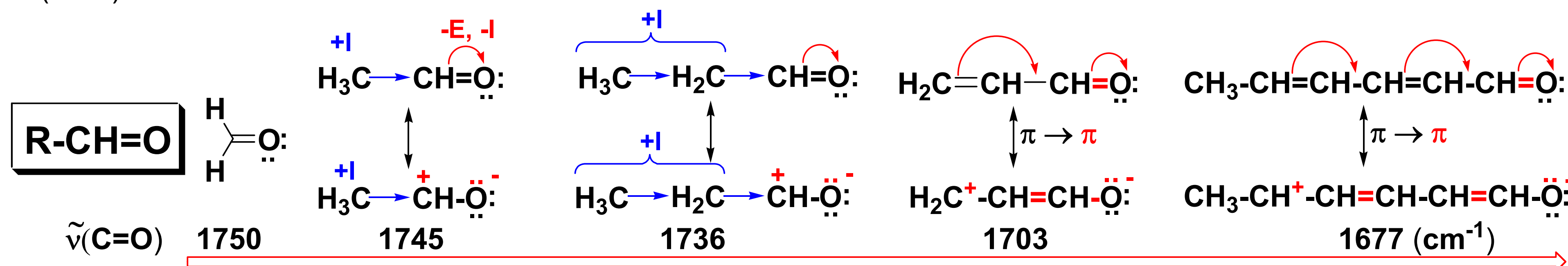


Conjugare π **(aromatic)** $\rightarrow \pi$ **(C=O)** datorata **efectului -$E_{C=O}$**, **puternic**, al grupei functionale carbonilice.

Structura **reala** a benzaldehidei este **intermediara** intre cele doua **structuri limita (I) si (II)**: **caracterul de dubla legatura >C=O** este **diminuat**.

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2c\pi}\sqrt{\frac{k}{M}}$$

Influenta **efectelor electronice** asupra pozitiei in spectrele **I.R.** a benzii de absorbtie datorata vibratiei de valenta $\bar{\nu}$(**C=O**) in **aldehide nearomatice**:



i) Creste caracterul respingator de electroni al radicalului R (fie prin **efect +I**, fie prin conjugare $\pi \rightarrow \pi$).
ii) In descrierea **structurii reale** a acestor aldehide, **ponderea structurilor limita cu sarcini despartite creste.**
iii) Scade caracterul de dubla legatura >C=O, prin urmare si **constanta de forta** aferenta, **k**
iv) Efectele conjugative $\pi \rightarrow \pi$ provoaca o **diminuare mai accentuata** a **caracterului de dubla legatura >C=O.**

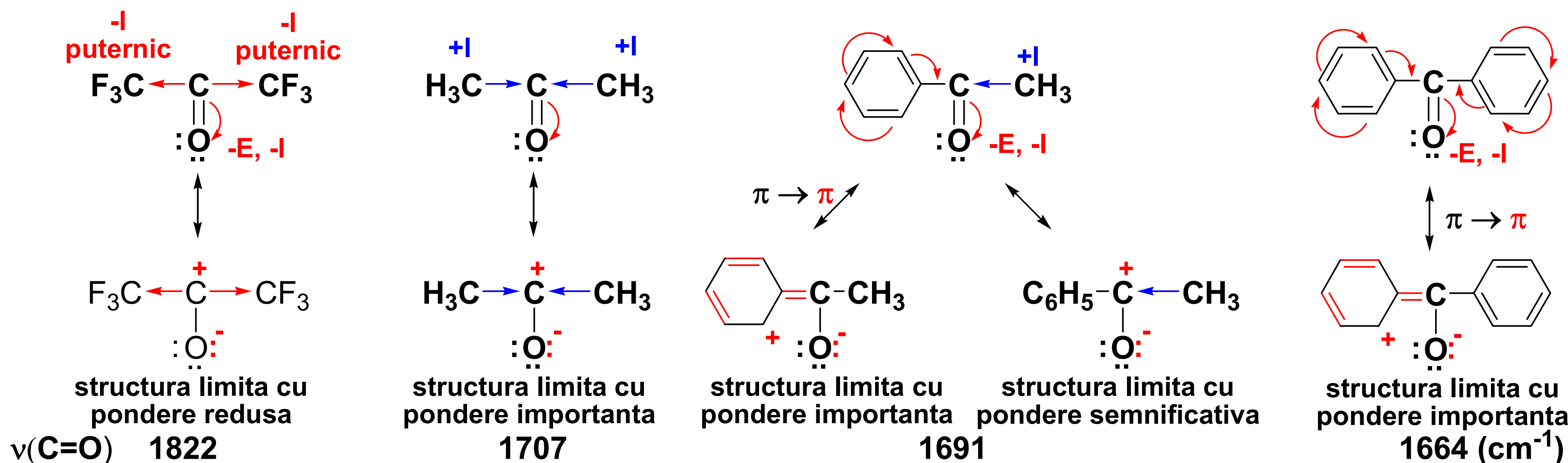
c) cetonele (**R-CO-R, Ar-CO-R** si **Ar-CO-Ar**) prezinta banda de absorbtie caracteristica in domeniul:

$$\bar{\nu}\,(\mathbf{C{=}O}) = \mathbf{1705 - 1725\ cm^{-1}}$$

adica la frecvente **mai mici decat aldehidele**, datorita **efectelor +I** si a celor **conjugative** a celor **doi radicali** (Ar, R) atasate de **dubla gruparea carbonilica**, **>C=O**.

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2c\pi}\sqrt{\frac{k}{M}}$$

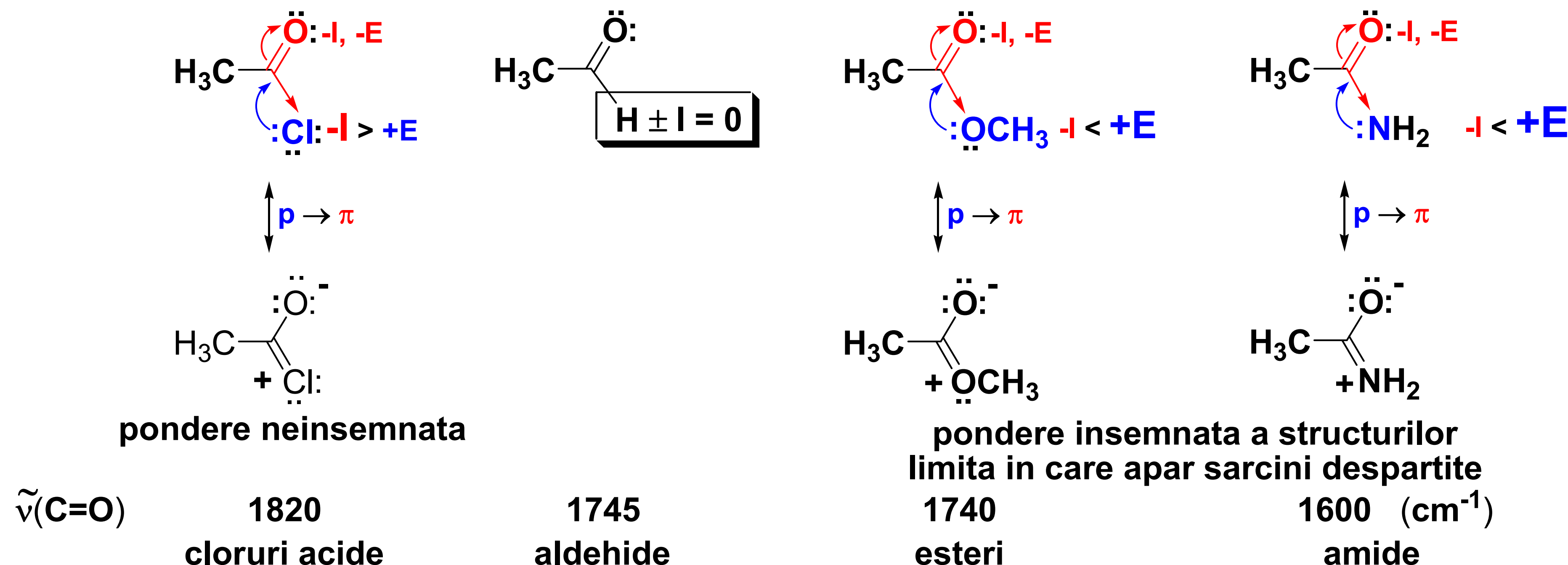
- cu cat radicalii **Ar, R** au **efect +E, +I mai mare**, absorbtia cetonelor se deplaseaza spre valori $\bar{\nu}$ **mai mici,** ca urmare a **scaderii caracterului de dubla legatura al >C=O** (scaderea **constantei de forta, k**).
- cu cat radicalii **Ar, R** au **efect -E, -I mai mare**, absorbtia cetonelor se deplaseaza spre valori $\bar{\nu}$ **mai mari,** ca urmare a **cresterii caracterului de dubla legatura al >C=O** (cresterea **constantei de forta, k**). ***Aspectul este comun tuturor sistemelor care contin gruparea >C=O***.



In alte ambiante:

i) substituentii electronoatragatori (**-I**, **-E**) **grefati direct** pe gruparea **>C=O** ii **maresc caracterul de dubla legatura**.

ii) substituentii electronorespingatori (**electronodonori**, **+I**, **+E**), au **efect contrar**, **micsorand caracterul de dubla legatura** al **>C=O**.



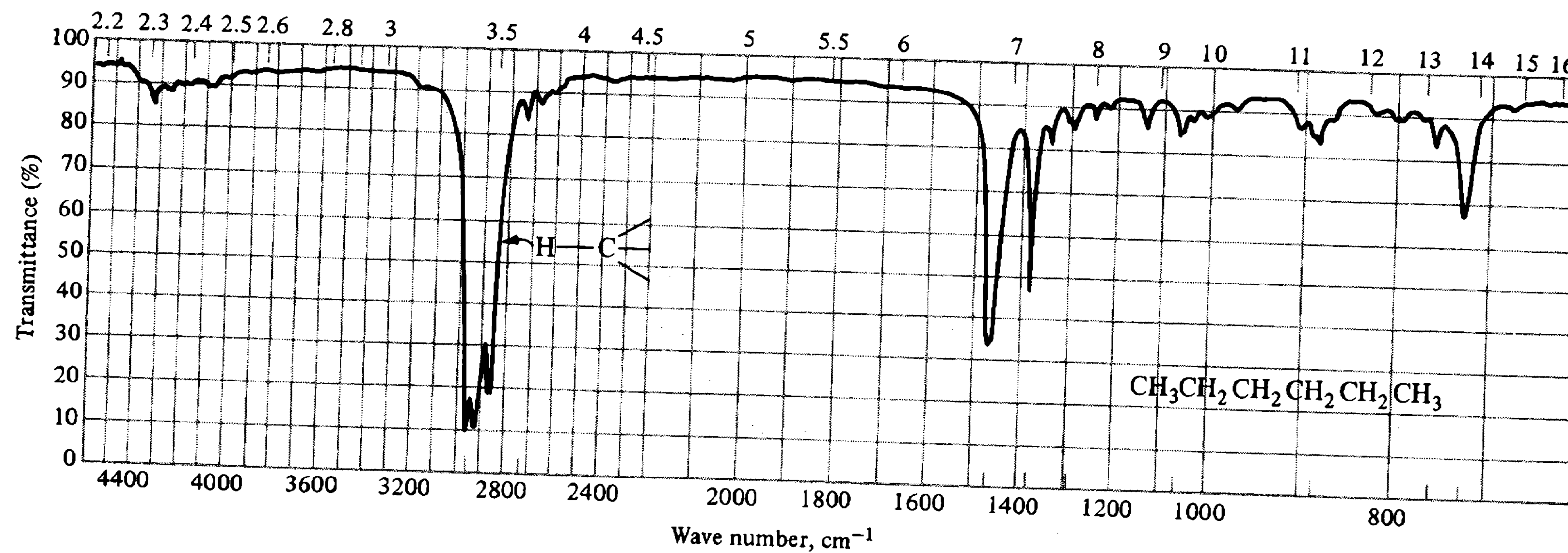
RETINE !

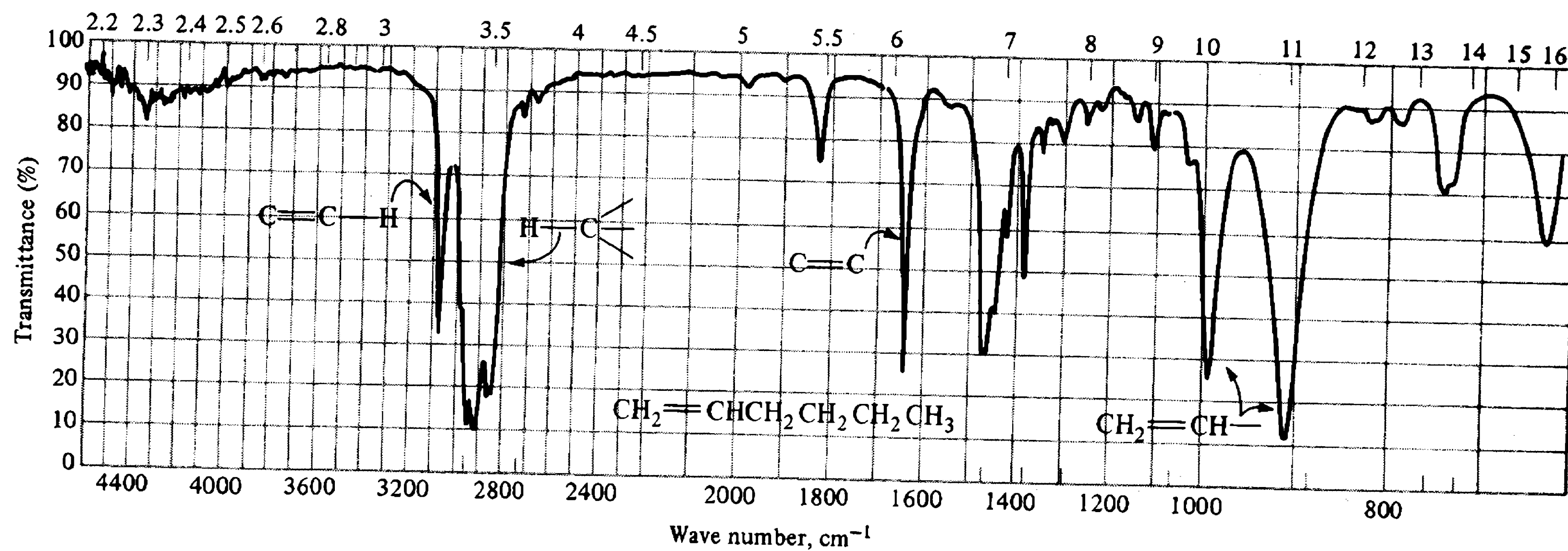
1. **Spectroscopia** in **I.R.**, ***singura, nu identifica niciodata compusul organic prin individualizare*** ci ***doar grupele functionale prezente in structura***.

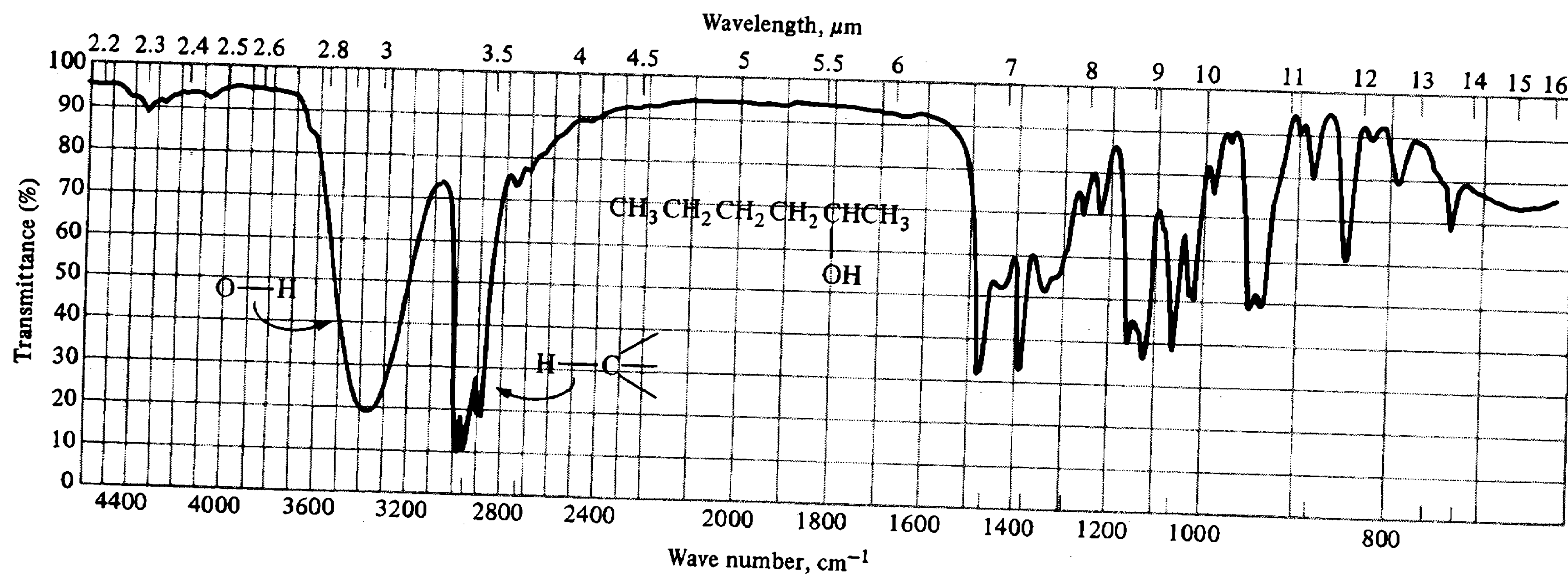
2. Vibratiile esentiale ale compusilor organici se repartizeaza in doar **4 (patru) zone spectrale I.R.**

3500 – 2600 cm-1	2250 – 2000 cm^{-1}	1900 – 1550 cm^{-1}	1550 – 1000 cm^{-1}	1000 – 660 cm^{-1}
$\bar{\nu}$(O-H) $\bar{\nu}$(N-H) $\bar{\nu}$(C-H)	$\bar{\nu}$(C≡C) $\bar{\nu}$(C≡N)	$\bar{\nu}$(C=C) $\bar{\nu}$(C=O) $\bar{\nu}$(C=N) $\bar{\nu}$(N=O) δ(N-H) δ(C-H)	Zona „amprentelor digitale" (zona „nesigura") ??? ☹	$\bar{\nu}$(C-X)

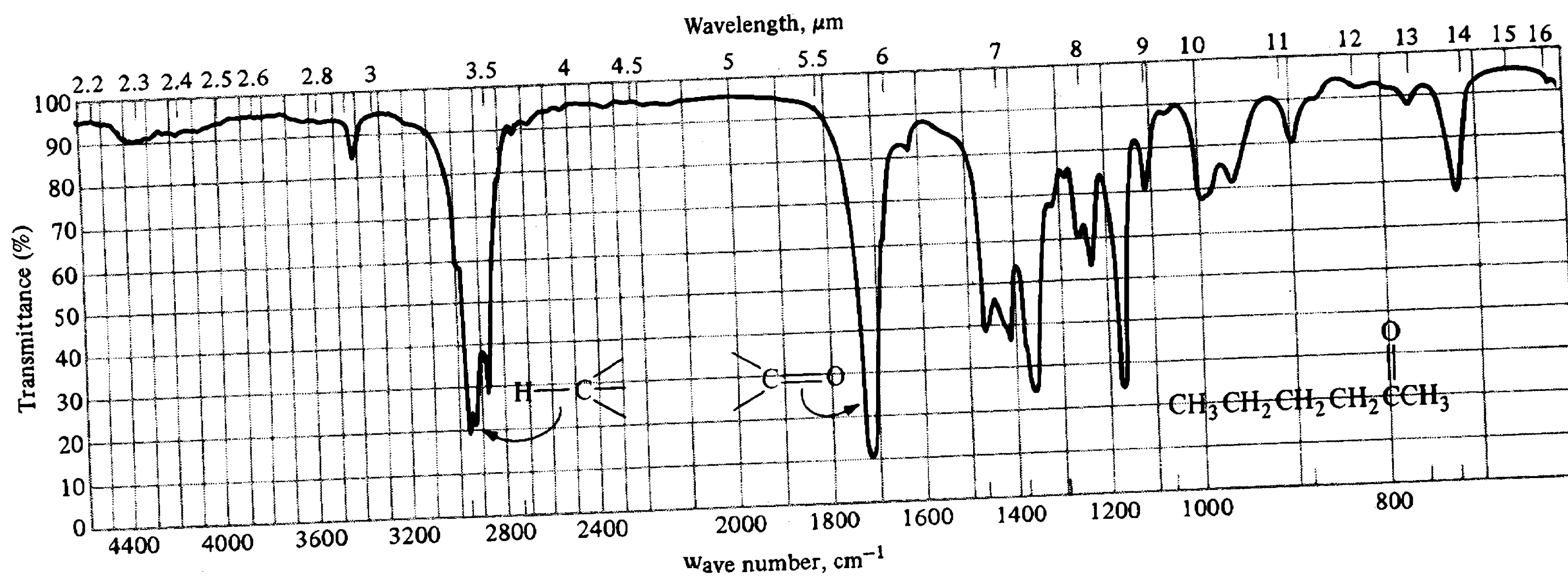
EXEMPLE:


Transmittance (%)
Wave number, cm⁻¹
H—C
CH3CH2CH2CH2CH2CH3


Transmittance (%)
Wave number, cm⁻¹
C═C—H
H—C
C═C
CH2═CHCH2CH2CH2CH3
CH2═CH—



Wavelength, μm
Transmittance (%)
Wave number, cm⁻¹
O—H
H—C
CH3CH2CH2CH2CHCH3
OH



Wavelength, μm
Transmittance (%)
Wave number, cm⁻¹
H—C
C=O
O
CH3CH2CH2CH2CCH3

11.3. SPECTROSCOPIA IN ULTRAVIOLET SI VIZIBIL (U.V.-VIS.)

11.3.1. Principiul spectroscopiei in U.V.-VIS.

Absorbtia de radiatie electromagnetica din domeniul U.V.-VIS de catre compusii organici are ca **efect promovarea unui electron** (care populeaza, ***in starea fundamentala din punct de vedere electronic a moleculei*** **un orbital molecular de legatura, O.M.L.,** de tip **σ**, π sau de **nelegatura O.M.N., „n"**) pe un **orbital molecular de antilegatura O.M.A.***, **σ*** sau π*.
Urmare a **absorbtiei de radiatie electromagnetica din domeniul U.V.-VIS**, au loc ***tranzitii electronice*** avand ca **rezultat *ocuparea simultana, temporara, a orbitalilor moleculari de (ne)legatura si antilegatura, cu cate un electron*.**

De aceea, **spectrele U.V.-VIS.** se numesc **SPECTRE ELECTRONICE**.

Zonele spectrale de interes pentru Chimia Organica sunt:

λ = 100 – 380 nm domeniul U.V. de energii ale radiatiei **E = 286.0 - 75.4 Kcal/mol**
λ = 380 – 780 nm domeniul VIS. de energii ale radiatiei **E = 75.4 - 36.5 Kcal/mol**

11.3.2. Caracteristici esentiale. Marimi de definitie.

a) In spectroscopia **U.V.-VIS.**, in conditiile in care **cuantele de energie au valori ale frecventelor atat de mari incat provoaca excitarea electronilor** de pe **O.M.L.** pe **O.M.A.***, este preferata exprimarea in ***unitati de lungime de unda*** a radiatiei electromagnetice si ***nu in unitati de frecventa*** (valori prea mari):

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

$$\nu\ (Hz) \longrightarrow \lambda\ (nm,\ 1\ nm = 10^{-9}\ m = 10\ Å)$$

b) Tinand cont de **legea lui Lambert & Beer** care guverneaza fenomenul absorbtiei de radiatie electromagnetica:

$$A = \log (I_o/I_t) = \varepsilon \times c \times l$$

A: absorbanta ("densitate optica")
ε: absorbitivitatea molara (coeficient molar de extinctie, "extinctie")
c: concentratia solutiei substantei de analizat (mol/l)
l: lungimea cuvei care contine solutia (standardizata, 1 cm)

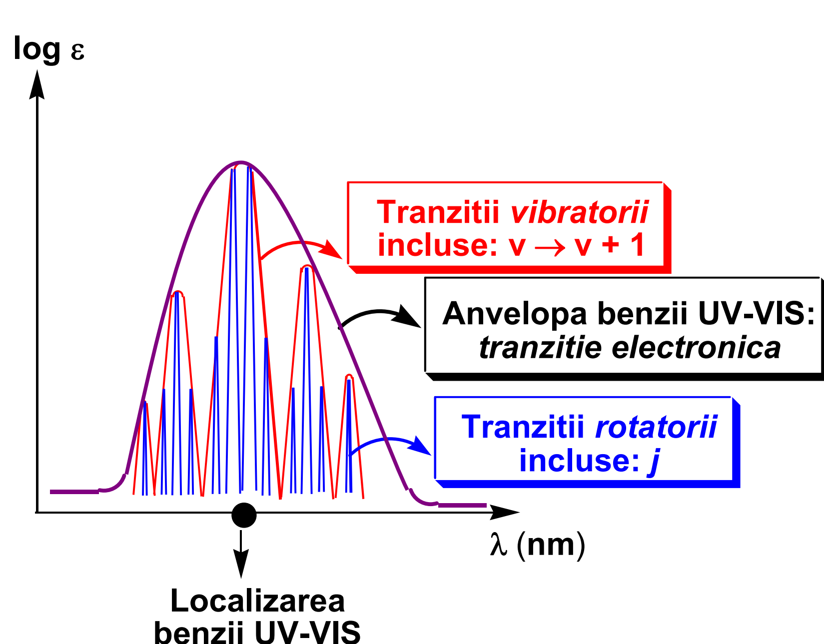
spectrele U.V-VIS. se reprezinta grafic in una dintre urmatoarele **variante:**

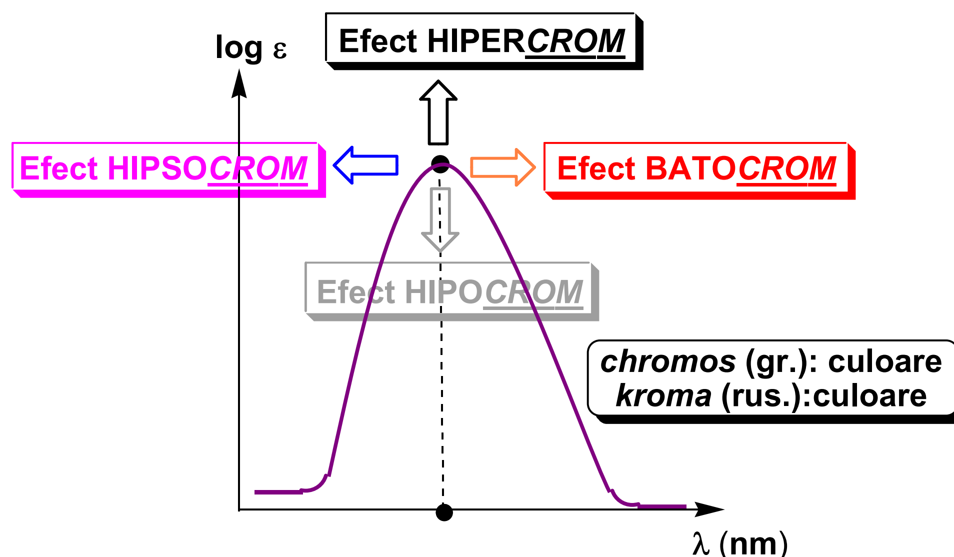
$$\varepsilon = f(\lambda) \text{ sau } A = f(\lambda) \text{ sau } \log \varepsilon = f(\lambda)$$

Reprezentarea spectrelor **U.V.-VIS.** ca dependenta **log ε = f(λ)** este **cea mai relevanta** deoarece **ε = 10 – 10^6** asadar **log ε = 1 – 6** (cifre mai usor de exprimat).

c) Tranzitiile electronice, necesitand **energii foarte mari** pentru a avea loc, **NU SUNT NICIODATA "PURE"** din punct de vedere al **aspectului semnalului spectral: totdeauna le sunt asociate** si **celelalte tranzitii**, necesitand **energii de tranzitie mult mai mici: vibratorii, rotatorii** si **inversii de spin (nuclear si electronic).**

Spectrele U.V.-VIS. prezinta, t o t d e a u n a, BENZI si NU LINII SPECTRALE.





d) Localizarea unei benzi de absoribtie in **U.V.-VIS se modifica FATA DE UN STANDARD ALES** astfel:

- prin deplasare **BATOCROMA: deplasarea unui maxim de absorbtie** catre **λ** (**nm**) **mai MARI** (**ν** si **energii de tranzitie electronica mai mici)** ***datorata unor factori structurali in molecula compusului organic***.
- prin deplasare **HIPSOCROMA: deplasarea unui maxim de absorbtie** catre **λ** (**nm**) **mai mici** (**ν** si **energii de tranzitie electronica mai MARI)** ***datorata unor factori structurali in molecula compusului organic***.
- **cresterea** (**scaderea**) **intensitatii absorbtiei** se numeste **efect hipercrom** (**hipocrom**).

e) Notiunea de **grupa cromofora:** orice grupa de atomi care **au proprietatea de a absorbi radiatii** din domeniul **U.V.-VIS.** Sunt grupari **NESATURATE**: **>C=O**, **>C=N-**, **>C=C<**, **-NO_2**, etc.

OBSERVA: sunt grupe cu efect electronic -E, **-I** (Curs 2).

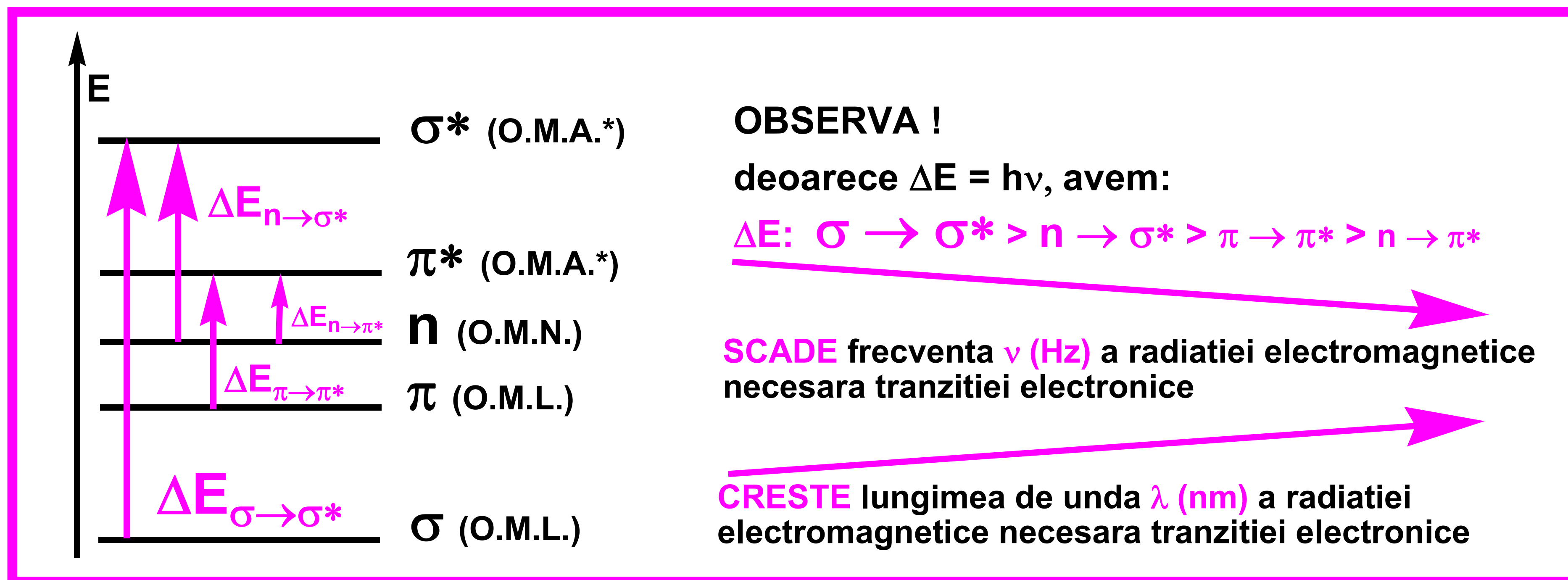
f) Notiunea de **grupa auxocroma**: orice grupa de atomi **SATURATA** (**OH**, **NH_2**, **Cl**, etc.) **care are proprietatea** ca, in asociere cu o **grupa cromofora sa modifice absorbtia in U.V.-VIS a acesteia**.

OBSERVA: sunt grupe cu efect electronic +E (Curs 2).

O B S E R V A : grupele cromofore si cele auxocrome au efect electronic O P U S !!

11.3.3. Tipuri fundamentale de tranzitii electronice.

In cazul cel mai general**,** o **molecula organica**, capabila sa prezinte un spectru **U.V.-VIS.**, are **diagrama orbitalilor moleculari** redata schematic mai jos:



Prin absorbtia unei cuante de energie din **domeniul U.V.-VIS** are loc **promovarea** a **1** (**un**) **electron** de pe un **orbital de legatura** (**O.M.L.**) sau **nelegatura** (**O.M.N.**, **n**) pe un **orbital molecular de antilegatura** (**O.M.A.***).

Reguli de selectie ale tranzitiilor electronice:

a) NU TOATE tranzitiile electronice au aceeasi **PROBABILITATE DE A SE PRODUCE**; **PROBABILITATEA** ca o tranzitie electronica **sa aiba loc** se exprima prin **valoarea coeficientului molar de extinctie ε** (**sinonim „extinctie"**) definit **si prin** relatia:

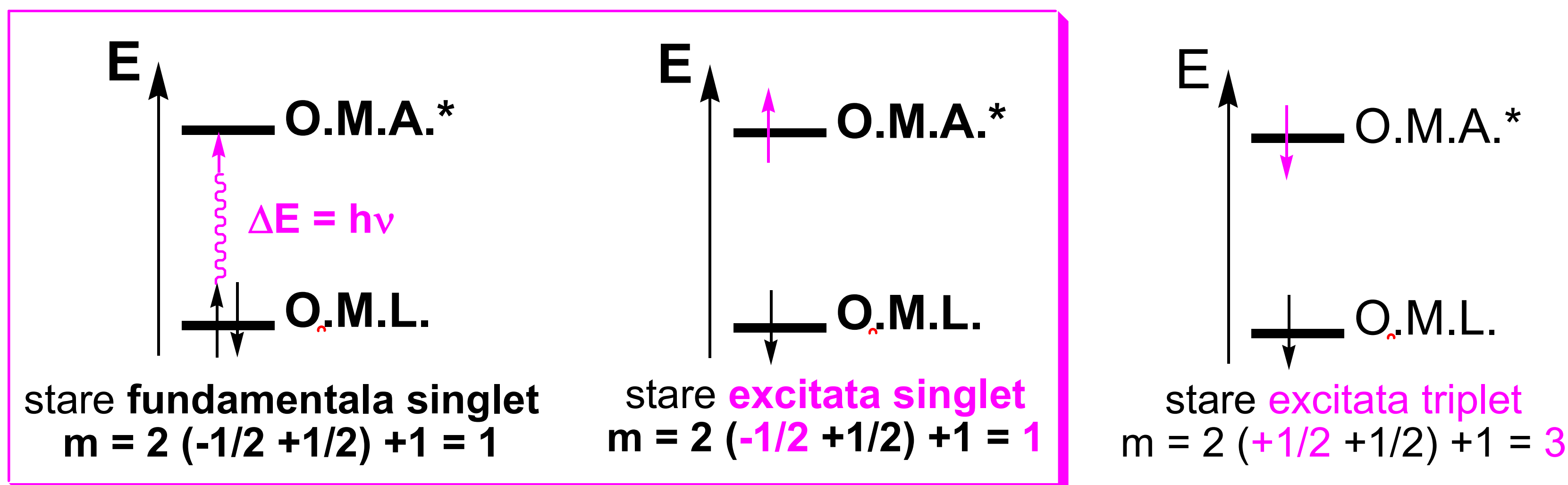
$$\varepsilon = k \times P \times a$$

k = constanta de valoare **0.87** × **10^{20}** pentru **marea majoritate a compusilor organici**
P = **probabilitatea** ca o tranzitie electronica sa aiba loc: evident **$0 < P < 1$**
a = **„sectiunea de captare a moleculei"** cu valori cuprinse intre **1 – 10 Å**

b) in functie de **marimea** coeficientului molar de extinctie **ε**, tranzitiile electronice **se clasifica** in:
„P E R M I S E" (**probabilitate mare** de a se produce): **$\varepsilon = 10^3 - 10^5$ ($\log \varepsilon = 3 - 5$)**: **benzi U.V.-VIS. INTENSE**
„Interzise" (**probabilitate mica** de a se produce): $\varepsilon = 10 - 10^2$ ($\log \varepsilon = 1 - 2$): benzi U.V.-VIS. slabe

c) sunt „interzise" urmatoarele doua tipuri de tranzitii:

- cele care au loc intre orbitali moleculari avand **orientari spatiale diferite** (*e.g.* perpendiculari): **n → π*** (Curs 1)
- tranzitiile **singlet** (stare fundamentala) → **triplet** (stare excitata, Curs 1).



11.3.4. Aplicatii ales spectroscopiei U.V. in Chimia Organica.

11.3.4.1. *Tranzitii σ → σ**

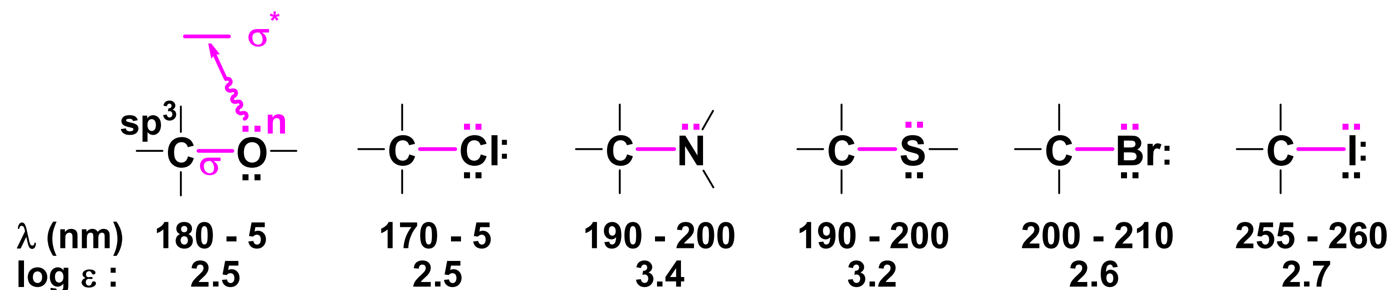
Deoarece sunt caracterizate prin **cele mai mari diferente de energie intre nivelele electronice** (vezi **11.3.3.**), **informatiile** structurale pe care le ofera sunt **putin importante** (mai usor accesibile prin spectroscopie R.M.N. si I.R.).

Sunt caracteristice **alcanilor**, de exemplu:

$$\lambda_{\sigma\rightarrow\sigma^*} = 125 \text{ nm } (\sigma_{Csp3\text{-}H} \text{ in } CH_4)$$
$$\lambda_{\sigma\rightarrow\sigma^*} = 135 \text{ nm } (\sigma_{Csp3\text{-}H} \text{ in } H_3C\text{-}CH_3)$$

11.3.4.2. *Tranzitii n → σ**

Se intalnesc in cazul compusilor organici care contin un **heteroatom mai electronegativ decat carbonul** si sunt **legati de acesta** printr-o **legatura simpla σ(C^{sp3}-...)**; acesti **heteroatomi trebuie sa contina cel putin o pereche de electroni neparticipanti** (molecula sa contina **cel putin un orbital O.M.N. complet ocupat monocentric**, vezi **11.3.3.**).



OBSERVA:

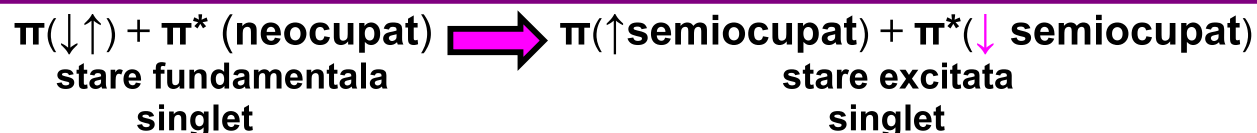
i) Fata de tranzitiile **σ→ σ***, tranzitiile **n→σ*** au loc **la lungimi de unda λ (nm) mai mari** (ν si **ΔE mai mici**) deoarece **nivelul energetic** al orbitalilor moleculari de nelegatura **O.M.N.** (**n**) este **mai ridicat** decat cel al orbitalilor moleculari de legatura (**O.M.L.**) **de tip σ** (vezi **11.3.3.** si Curs 1).

ii) Se observa un **efect batocrom** (**deplasare** catre **lungimi de unda mai mari**) pe masura ce **heteroatomul** este **mai putin electronegativ**, asadar **electronii** sai **neparticipanti sunt mai slab retinuti de catre acesta** si, implicit, **nivelul energetic al O.M.N.** (**n**) **al heteroatomului creste.**

11.3.4.3. *Tranzitii π→π**

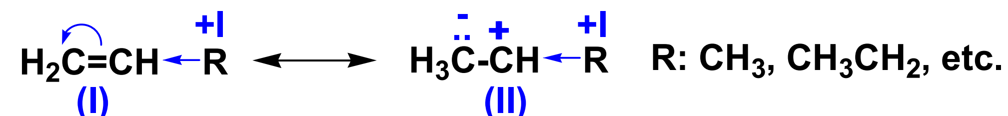
In cazul simplu al legaturii duble >C=C<

Este cazul **alcheneleor simple** si al **legaturillor duble C-substituite** la atomul de **carbon hibrid sp^2**.
Excitarea electronica sub actiunea radiatiei electromagnetice din domeniul U.V. poate fi redata schematic ca:



Pentru **etena $H_2C=CH_2$** se observa **$\lambda_{\pi\to\pi^*}$ = 165 nm (log ε = 4.2)** .

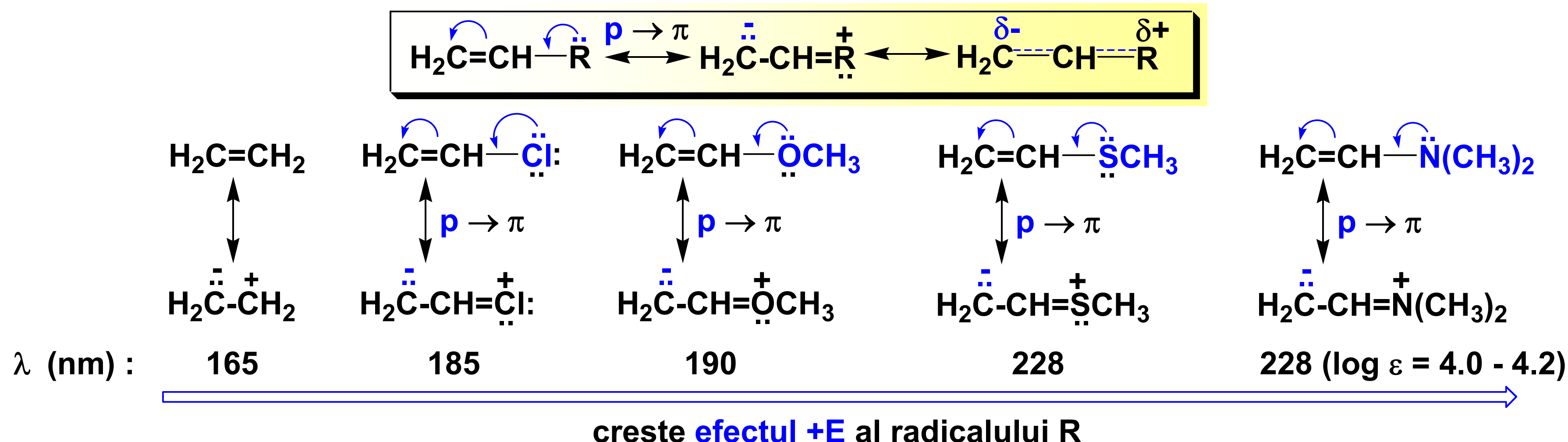
Daca la **legatura dubla >C=C<** sunt grefati **substituenti respingatori de electroni** (**efect +I**, de exemplu **R**, alchil, **C_nH_{2n+1}**), se constata **o deplasare batocroma** (spre **λ mai mari**) de cca **3 – 6 nm in raport cu etena nesubstituita.**



Faptul se explica prin **cresterea excitabilitatii** (**mobilitatii**) **electronilor π**, ponderea **structurii limita (II)** devenind importanta in descrierea **structurii excitate a moleculei** (**teoria L.V.**). In **teoria O.M.** este vorba despre **cresterea nivelului energetic** al **O.M.L. π**, concomitent cu **scaderea nivelului energetic al O.M.A. π*.**

Deplasarea batocroma este cu atat mai **importanta** cu cat **numarul substitunetilor R** cu **efect +I creste.**

Daca la **legatura dubla >C=C<** sunt **grefati substituenti respingatori de electroni cu efect +E** se constata **o deplasare batocroma** (spre **λ mai mari, in raport cu etena nesubstituita**) ***mult mai mare*** pe masura ce **efectul +E este mai important.**



Urmare a conjugarii **p** → **π** tot mai importante, se creeaza **orbitali π delocalizati, tricentrici,** cu nivel energetic **mai ridicat** decat cel din **etena nesubstituita**. **Corespunzator, scade nivelul energetic al orbitalului π***, implicit diferenta de energie **ΔE** a tranzitiei **π → π***.

Tranzitii π → π* si n → π* in cazul grupelor cromofore simple

Este vorba despre compusi organici care contin **legaturi duble heterogene: >C=O, -N=O, -N=N-, >C=N-** etc. In cazul acestor **grupe cromofore simple**, sunt relevante **doua benzi U.V.**:

- **o banda intensa** datorata tranzitiei electronice **π → π* („permisa")**
- o banda de slaba intensitate, datorata tranzitiei electronice n → π* („Interzisa").

Evident avem:

$$\Delta E_{\pi\to\pi^*} > \Delta E_{n\to\pi^*} \text{ adica } \lambda_{\pi\to\pi^*} < \lambda_{n\to\pi^*}$$

Valori **orientative** al absorbtiei in UV-VIS ale grupelor cromofore simple:

	>C=N̈-	>C=Ö:	-N̈=N̈-	-N̈=Ö:	
λ (nm) :	**170**	**190**	**200**	**300**	π → π*
λ (nm) :	240	285	350	670	n → π*

i) Pozitia benzii datorata **tranzitiei π → π* in seria >C=X depinde** realtiv **putin** de **natura atomilor.**

ii) Pozitia benzii datorata **tranzitiei n → π*** , deplasata **batocrom** in cazul grupelor ***diazo*** **–N=N-** si ***nitrozo*** **–N=O**, indica **excitabilitatea mai mare** a **electronilor neparticipanti de la azot**, mai putin electronegativ.

Tranzitii π → π* in cazul grupelor cromofore conjugate

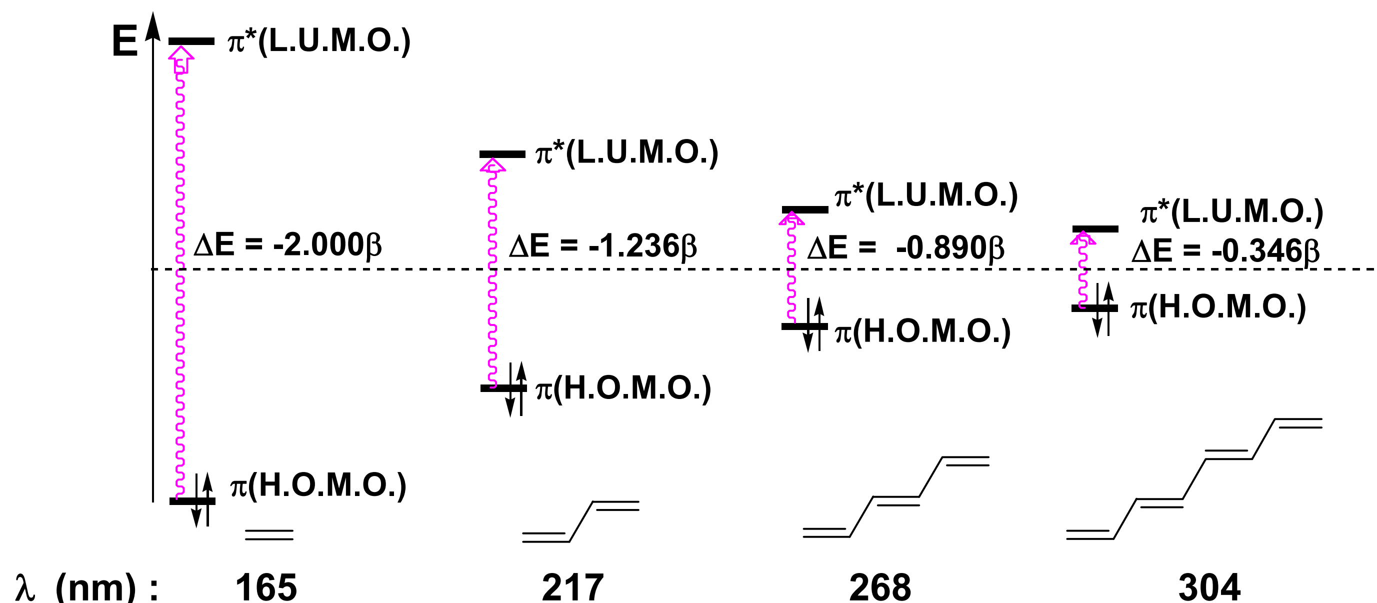
Daca **1 (una) grupare cromofora**, de exemplu **>C=C<** este **izolata** de o alta, lungimea de unda a absrobtiei $\lambda_{\pi\rightarrow\pi^*}$ datorata tranzitiei **π → π* ramane la aceeasi valoare**, dar **valorile extinctiei ε practic se insumeaza**:

	$H_2C=CH_2$	$H_2C=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$
λ (nm):	**165**	**165**
log ε :	**4** (10 000)	**4.3** (20 000)

Daca **grupele cromofore** formeaza **un sistem conjugat** (Curs 2) atunci:

a) grupele cromofore isi **pierd individualitatea**, **intregul sistem conjugat** comportandu-se **ca un tot unitar** (deoarece, potrivit **teoriei O.M.**, apar **orbitali π extinsi, policentrici**, Curs 2).

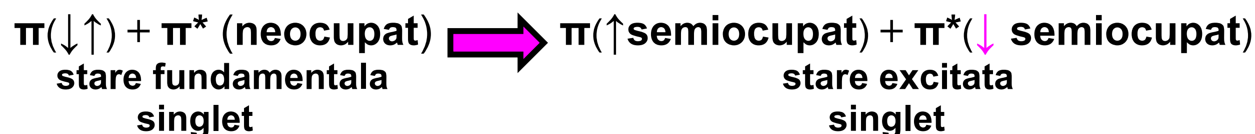
b) deplasarea benzii de absorbtie este **batocroma** (**$\lambda_{\pi\rightarrow\pi^*}$ mai mari**) cu atat **mai accentuata** cu cat **conjugarea este mai extinsa pe mai multe** ***centre*** (***atomii*** **implicati in conjugare**).



c) coplanaritatea atomilor care compun lantul conjugat **este esentiala** (orbitalii **„p" paraleli**) pentru a genera **orbitalii extinsi π policentrici**: orice **deviere de la coplanaritate diminueaza**, pana la **anulare**, **efectul de conjugare** si, drept urmare, **grupele cromofore** se vor **comporta, la limita, ca independente**.

DE RETINUT:

i) Tranzitiile electronice figurate sunt, toate de **tip singlet → singlet** adica:



ii) Numai **tranzitiile „permise"** sunt figurate in Schema si implica **STRICT ORBITALII DE FRONTIERA H.O.M.O.** si **L.U.M.O. intre care aceste tranzitii au loc.**

iii) Conjugarea extinsa reduce diferenta de energie ΔE (**H.O.M.O.** ***vs.*** **L.U.M.O.,** Curs 2) si, in consecinta, **in raport cu etena**, maximele de absrobtie se deplaseaza **batocrom.**

iv) In continuarea seriei avem:





Fenomenul de conjugare devine **exacerbat** in cazul in care o **grupa cromofora >C=C<** se inlocuieste cu o **grupa cromofora cu efect –E puternic, de exemplu in cazul aldehidelor polienice:**

$H_3C-(CH=CH)_n-CH=O$

λ (nm)	181	217	270	393
n	0	1	2	6
Log ε	4.07	4.32	4.43	4.81

Efect batocrom si hipercrom

Conjugarea de tip aromatic determina, de exemplu in cazul **benzenului,** tranzitii electronice **complicate, exclusiv** de tip **π → π* (H.O.M.O. → L.U.M.O.) in numar de 3 (trei), tipice benzenului:**

Banda E-1 („etilenica") „PERMISA" λ = 184 nm (log ε = 4.78)
Banda E-2 („etilenica") „INTERZISA" λ = 204 nm (log ε = 3.87)
Banda E-3 („benzenoida") „INTERZISA" λ = 255 nm (log ε = 2.34)

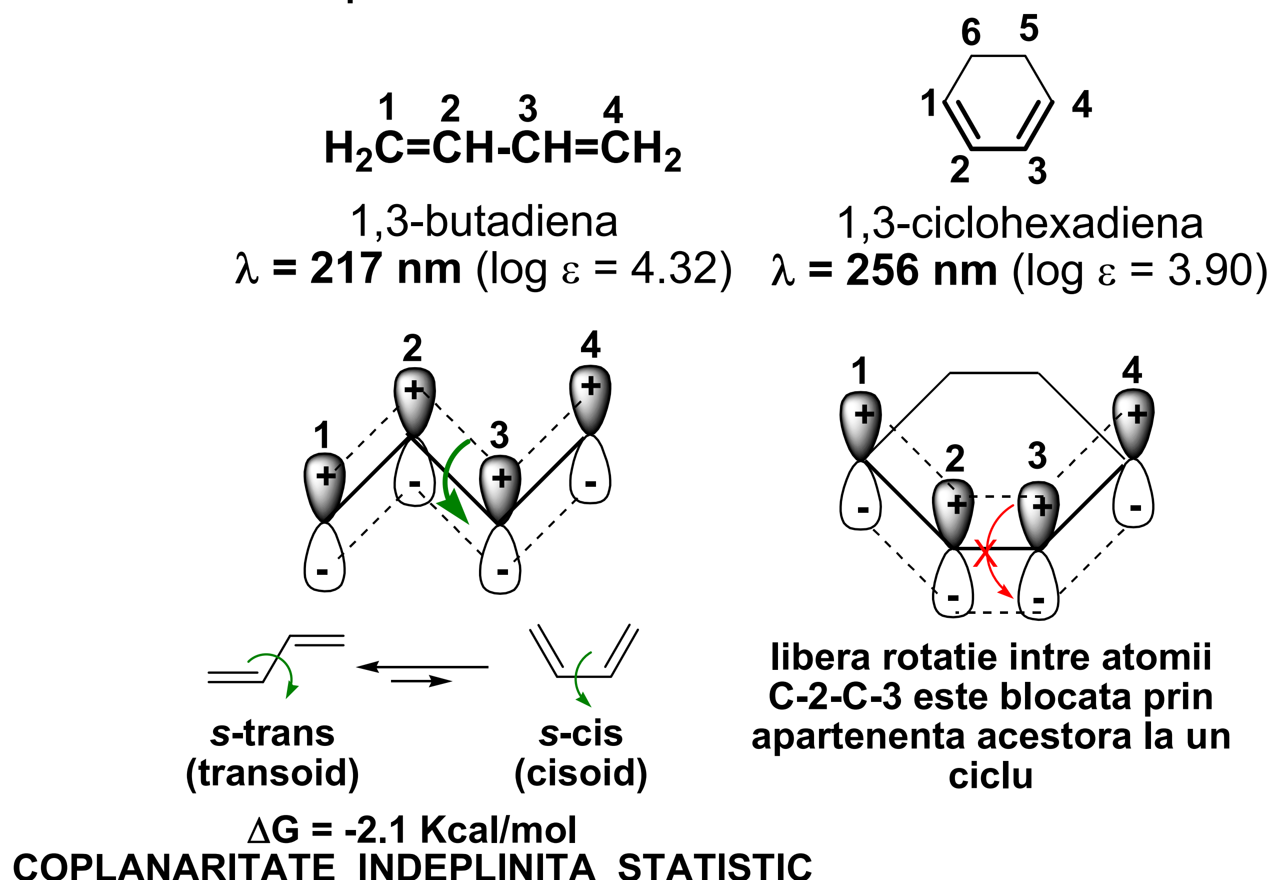
RETINE !

Grefarea pe inelul aromatic a unui **substituent** care se poate **conjuga** cu electronii **π** ai acestuia, determina aparitia unui **efect batocrom** in absorbtiile in U.V. ale **benzenului** ***indiferent de natura efectului electronic*** **al substituentului, electronoatragator -E (conjugare π → π)** sau **electronodonor +E (conjugare p → π).**

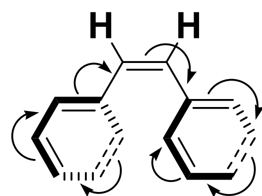
<u>11.3.4.4. *Influenta factorilor sterici asupra absorbtiei in U.V.*</u>

Influenta factorilor sterici consta in **modificarea localizarii absorbtiei ($\lambda_{\pi\rightarrow\pi^*}$)** ca urmare a **indeplinirii**, mai mult sau mai putin, a **conditiei sterice fundamentale, aceea de coplanaritate si paralelism a orbitalilor „p" ai atomilor constituenti ai lantului conjugat**.

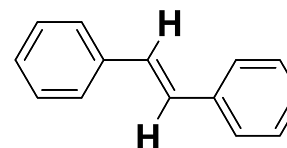
Exemplul 1: libera rotatie *vs.* rotatie impiedecata



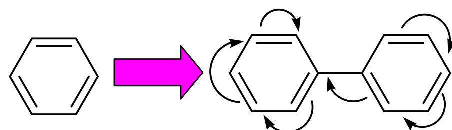
Exemplul 2: devierea de la coplanaritate si paralelism din motive sterice



cis-stilben
λ = 278 nm (log ε = 3.97)
ciclurile aromatice fiind partial deviate de la coplanaritate din cauza impedimentelor sterice, conjugarea extinsa este perturbata

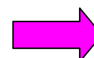


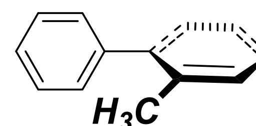
trans-stilben
λ = 294 nm (log ε = 4.38)
ciclurile aromatice sunt coplanare cu legatura dubla >C=C<, neexistand impedimente sterice notabile



Benzen
λ = 204 nm
log ε = 3.87

Bifenil
λ = 251 nm
log ε = 4.25
efect batocrom datorat **extinderii conjugarii**





λ = 237 nm
log ε = 4.02
efect hipsocrom cauzat de **perturbarea conjugarii** urmare a **devierii de la coplanaritate a ciclurilor aromatice** impusa de **impedimentele sterice**

11.3.5. Aplicatii ale spectroscopiei VIS. in Chimia Organica. Notiuni despre compusii organici colorati.

Culoarea este un **fenomen subiectiv** datorat perceperii de catre **ochiul omenesc** a **radiatiilor electromagnetice** care compun **domeniul vizibil al acestora**, adica cel cuprins intre **380** (**400**) **– 750** (**780**) **nm**.

Individual, **fiecare radiatie electromagnetica**, ca si **componenta a domeniului vizibil**, este **colorata** ***deoarece ochiul omenesc o percepe astfel.***

Totalitatea radiatiilor electromagnetice care **alcatuiesc domeniul vizibil** formeaza **„lumina alba”** (**de fapt, „incolora”**): **ele sunt in numar de 6** (**sase**) **acoperind 6 subdomenii** (**culorile curcubeului**).

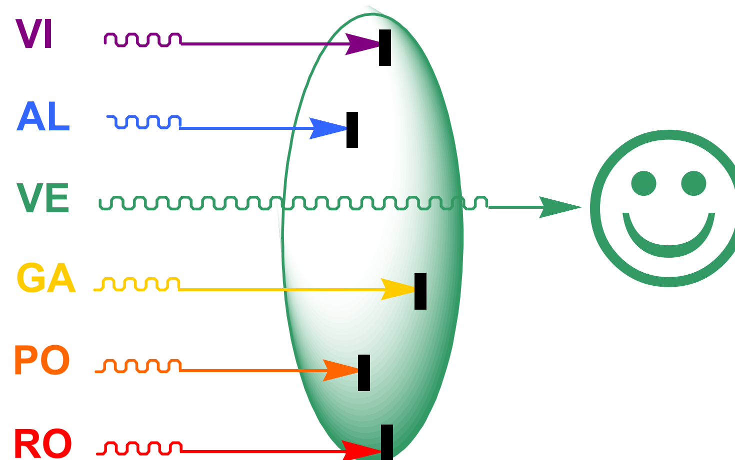
Compunerea („amestecarea") tuturor celor sase radiatii colorate are drept rezultat preceptia de catre ochi a *disparitiei culorii*, obtinandu-se „lumina alba" (de fapt, „incolora").

Se definesc ca si **culori** (**radiatii**) **complementare doua radiatii colorate care prin compunere** (**amestecare**) **dau ca rezultat**, **de-asemenea, „lumina alba"** (de fapt, **„incolora"**).

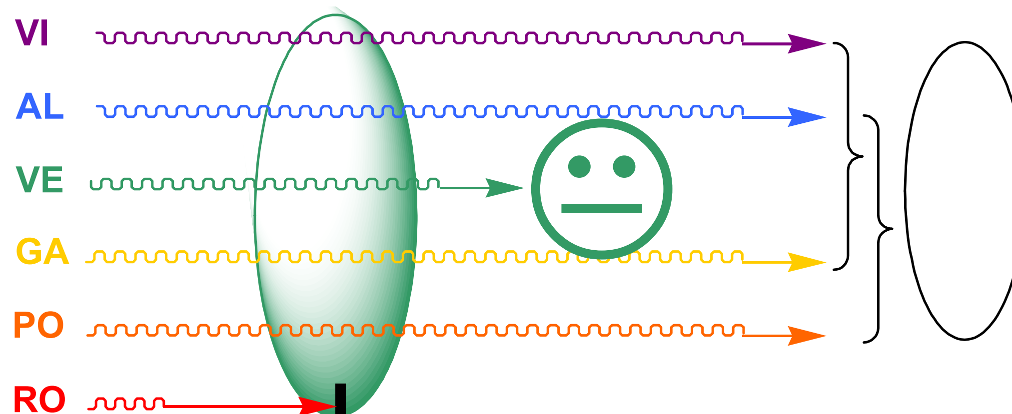
λ (nm) a radiatiei din domeiul vizibil	Culoarea asociata radiatiei	Culoarea radiatiei complementare
400 – 430	**VIOLETA**	**GALBENA**
430 – 480	**ALBASTRA**	**PORTOCALIE**
480 – 530	**VERDE**	**ROSIE**
530 – 560	**GALBENA**	**VIOLETA**
560 – 610	**PORTOCALIE**	**ALBASTRA**
610 – 750	**ROSIE**	**VERDE**

In **termenii absorbtiei de radiatie electromagnetica din domeniul vizibil**, un **compus organic** poate sa ne apara ca si **c o l o r a t** in urmatoarele trei situatii (vezi tabelul) **DE EXEMPLU:**

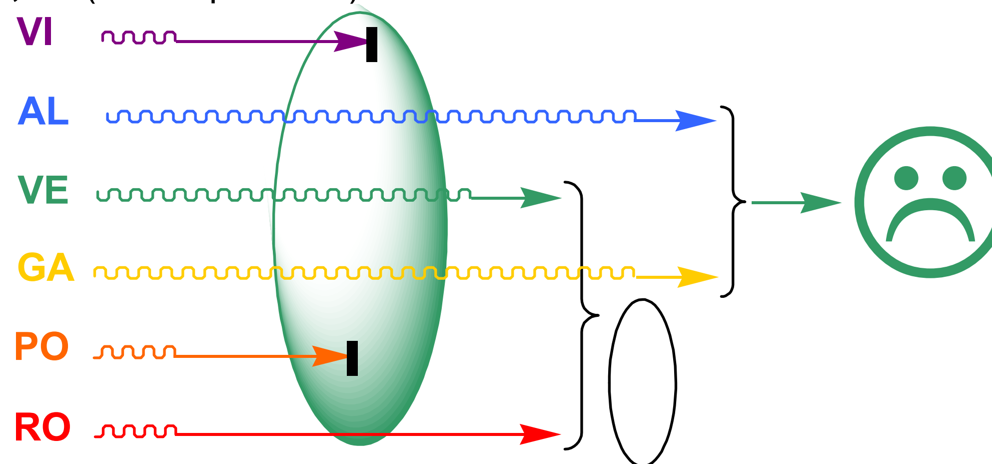
a) absoarbe **cinci** din cele **sase** radiatii vizibile (e.g. **VI**, **AL**, **GA**, **PO** si **RO**): **ochiul omenesc** ii va atribui compusului organic **culoarea ramasa neabsorbita** si **ca atare transmisa VERDE.**



b) absoarbe **una** din cele **sase** radiatii vizibile (*e.g.* **RO**); in acest caz, fiecare din cele **doua perechi de radiatii complemntare neabsrobite (transmise)**, adica (**AL** + **PO**) si (**VI** + **GA**) vor furniza, **prin compunere**, lumina alba; ochiul omenesc va atribui compusului organic **culoarea ramasa neabsorbita**, si **ca atare transmisa**, **complementara culorii** **RO** adica **VERDE**.



c) absoarbe **doua** din cele **sase** radiatii vizibile (e.g. **PO** si **VI**); in acest caz, **doua radiatii complemntare neabsorbite** (**transmise**), adica (**RO** + **VE**) vor furniza, **prin compunere, lumina alba**; ochiul omenesc va atribui compusului organic **culoarea rezultata prin amestecarea celor doua culori neabsorbite, necomplementare intre ele dar complementare, individual, cu** (**PO** respectiv **VI**) **ca atare transmise** adica: **AL** + **GA** = **VERDE**

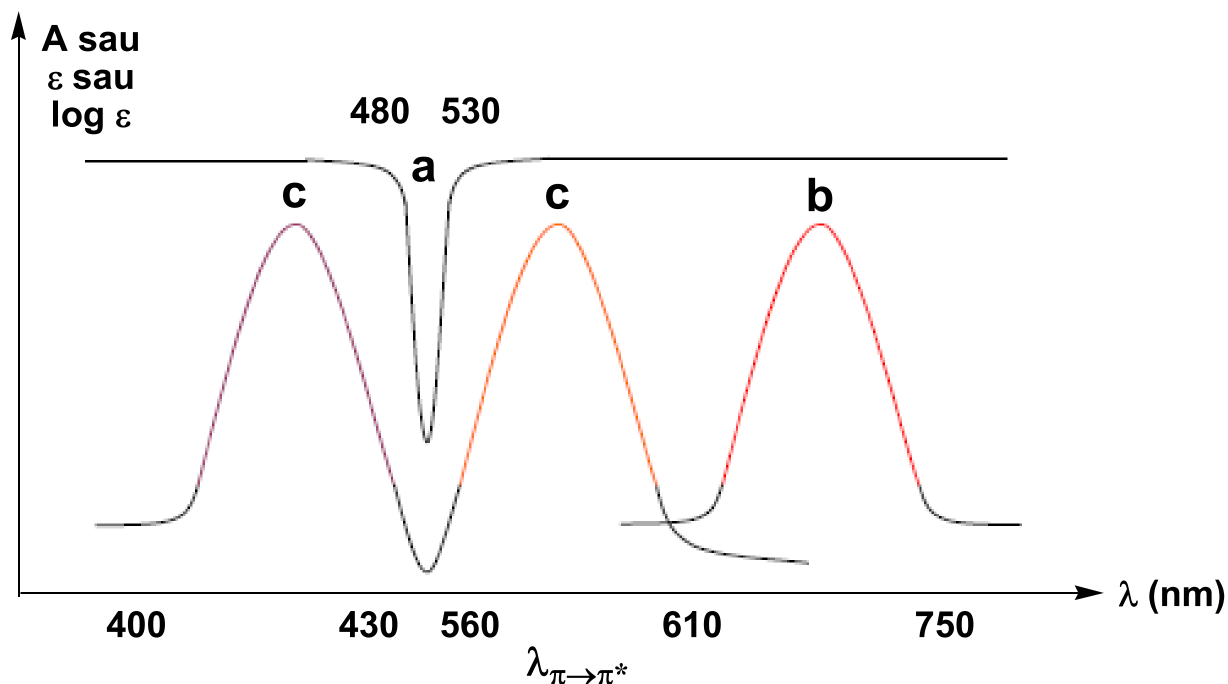


NOTE:

1. Cazul **a** este oarecum **dificil de imaginat** practic, deoarece ar implica **5** (**cinci**) **absorbtii diferite**, asadar **5** (**cinci**) **benzi** de **absorbtie** corespunzand, **fiecare**, la cate o „tranzitie electronica permisa" $\lambda_{\pi \rightarrow \pi^*}$.

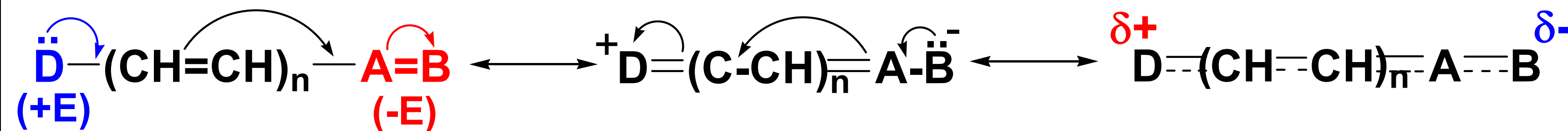
2. In toate cazurile **a – c**, **ochiul omenesc** percepe **aceeasi culoare**, **VERDE** desi ***cauzele*** care provoaca ***aparitia aceleiasi culori*** sunt ***diferite***: ***ochiul omenesc este un instrument optic imperfect***.

3. Pentru **diferentierea cazurilor a - c este necesara inregistrarea spectrului de absorbtie in vizibil (VIS).**



Conditiile structurale ca un compus organic sa apara **colorat si considerat ca si colorant organic sunt:**

1. Sa prezinte o **conjugare cat mai extinsa** si **neintrerupta** de-a lungul unui **lant polienic –(CH=CH)$_n$-** (***alifatic*** sau ***aromatic***, inclusiv ***combinarea celor doua***). **Sistemele aromatice** sunt, in general, **preferate.**



NOTA: lantul polienic, singur, este, cel mai adesea, **insuficient** pentru ca **absorbtia de radiatie electromagnetica a acestui sistem conjugat** sa se petreaca **din domeniul vizibil** [adica **tranzitia electronica π(↓↑) H.O.M.O.** + **π*** (**neocupat**) **L.U.M.O.** → **π(↑)** + **π*(↓) adica sa aiba loc prin absorbtia unei cuante de energie luminoasa din domeniul vizibil, 380 – 780 nm**]. **Asemenea sisteme conjugate se intalnesc in natura si sunt dificil de preparat**.

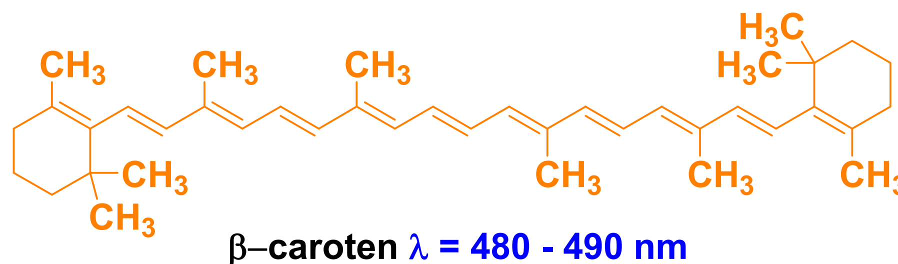
2. Sa contina, **la unul din capetele sistemului conjugat, o grupare auxocroma**, cu efect **electronodonor puternic** (**+E**): **HO-**, **RO-**, **$^-$O-, H_2N-**, **R_2N-**, etc.

3. Sa contina, **la unul din capetele sistemului conjugat, o grupare cromofora**, cu efect **electronoatragator puternic** (**-E**): **>C=O**, **-N=O**, **-NO_2**, **-COOH**, etc.

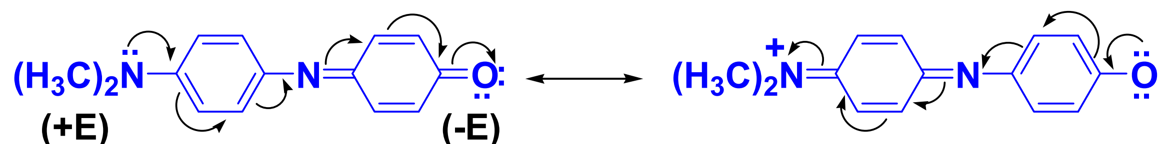
4. Sa existe **relatie conjugativa** intre cele **doua tipuri de grupari** cu **efect electronic opus.**

5. Rezultatul **combinarii celor trei elemente structurale (pct. 1, 2, 3)** consta in capacitatea moleculei rezultate de a poseda **un orbital H.O.M.O.** (**π**) **delocalizat fata de care diferenta de energie a orbitalului L.U.M.O.** (**π***) **sa fie suficient de mica incat tranzitia electronica permisa $\lambda_{\pi\rightarrow\pi^*}$ sa se petreaca la o lungime de unda din domeniul vizibil** (**$\lambda_{\pi\rightarrow\pi^*}$** sa apartina domeniului **380 – 780 nm**).

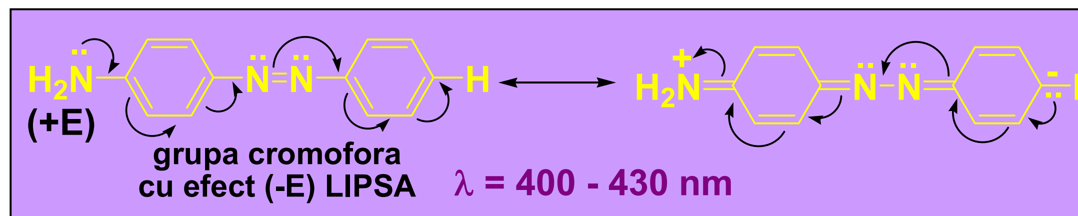
Exemple:

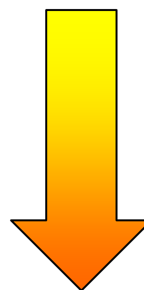


β–caroten λ = 480 - 490 nm

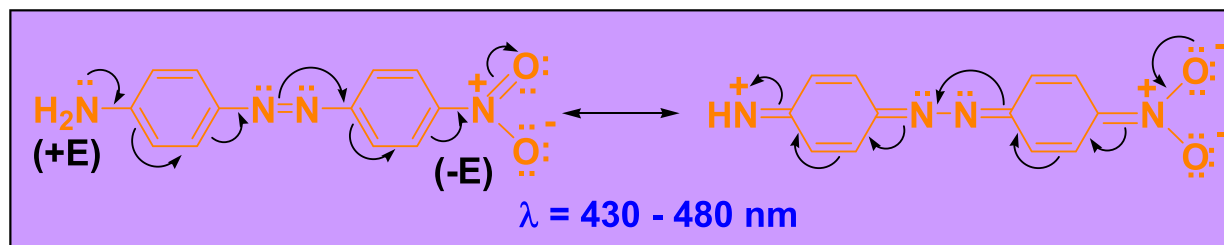


Albastrul de indofenol λ = 610 nm



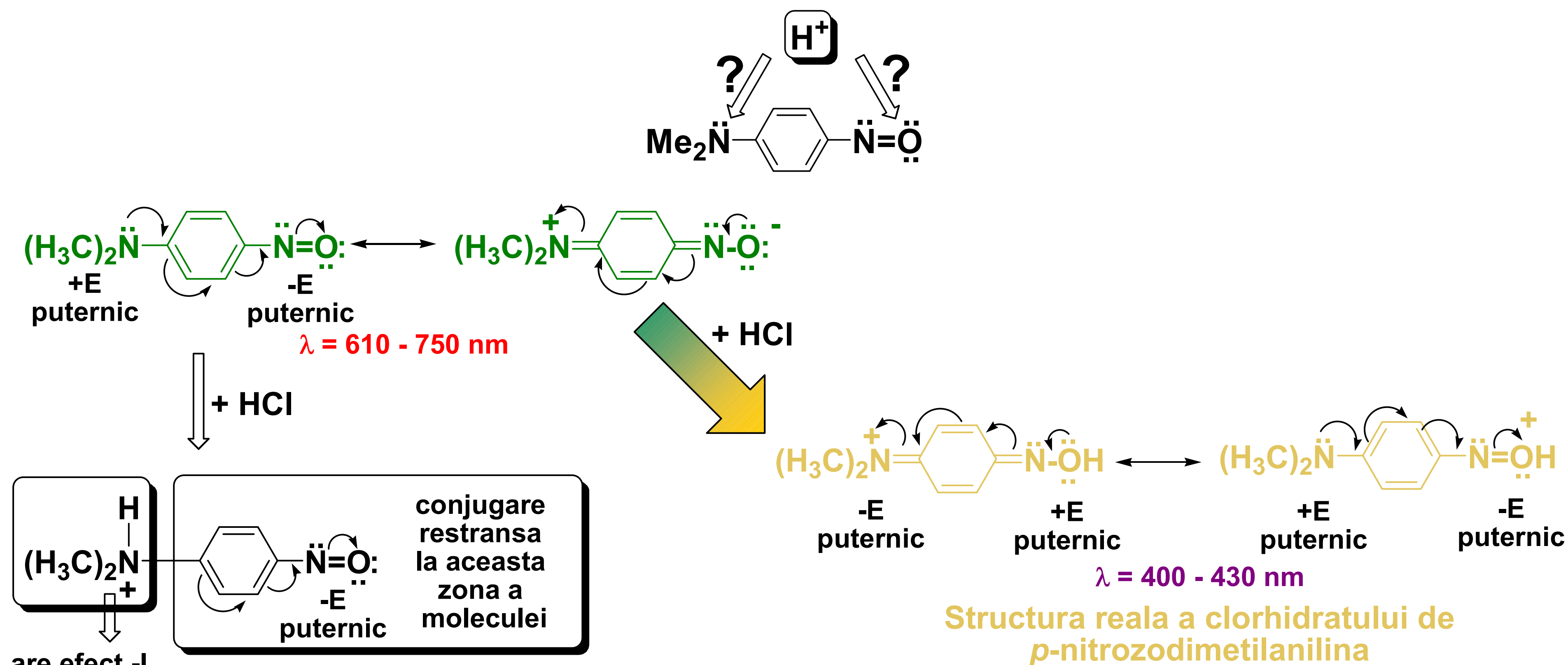


Efect batocrom prin introducerea substituentului cu efect –E ($-NO_2$)



EXEMPLU DE ELUCIDARE A UNEI PROBLEME STRUCTURALE PRIN SPECTRSCOPIE VIS:

Unde are loc protonarea *p*-nitrozodimetilanilinei prin tratare cu acid clorhidric ?



are efect -I
(devine electronoatragator
prin disparitia perechii de
electroni neparticipanti de
la atomul de azot)

Structura, per ansamblu, incapabila sa asigure conjugare suficient de extinsa pentru ca absorbtia sa se realizeze din domeniul vizibil